ORSAY
N° d'ordre : 2513

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

René-Cristián URBINA JIMENEZ

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ORDRE MAGNETIQUE DIPLOLAIRE NUCLEAIRE

Soutenue le 29 septembre 1981, devant la Commission d'Examen

MM.	J.	FRIEDEL	Président
	A.	HERPIN	
	W.Th.	WENCKEBACH	Examinateurs
	M.	GOLDMAN	
	A.	ABRAGAM	

ORSAY
N° d'ordre : 2513

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

René-Cristián URBINA JIMENEZ

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ORDRE MAGNETIQUE DIPLOLAIRE NUCLEAIRE

Soutenue le 29 septembre 1981, devant la Commission d'Examen

MM.	J.	FRIEDEL	Président
	A.	HERPIN	
	W.Th.	WENCKEBACH	Examinateurs
	M.	GOLDMAN	
	A.	ABRAGAM	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A René y Rosita
sin cuyo amor todo
esto sería imposible.

A Victoria,
sin cuya alegría todo
esto sería inútil.

Doy gracias a

Carlos Martinoya, Leo Córdova, Darío Moreno y Jorge Kràusse por el entusiasmo, pulcritud, claridad, profundidad y cariño con que me iniciaron a la Física.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547321_0002

REMERCIEMENTS

J'exprime ici ma sineère reconnaissance à :

Jacques François Jacquinot de m'avoir aidé et encouragé amicalement pendant ces années où la nature et la technique furent parfois difficiles à manier et mes connaissances souvent insuffisantes.

M. Jacques Vaissière de s'être occupé avec soin et compétence de la partie technique de ce travail. Sans son abnégation quotidienne aux tâches les plus harassantes, mais non moins essentielles, cette thèse eut été impossible.

M.M. Goldman d'avoir dirigé et participé avec enthousiasme à ce travail surtout dans sa partie théorique.

M. le Professeur A. Abragam de s'être constamment intéressé au développement des idées de cette thèse.

M. J. Friedel qui m'a fait l'honneur de présider la commission d'examen, ainsi que MM. A. Herpin et T. Wenckeback qui y ont siégé.

M^{me} Brigitte Parent qui s'est occupé avec soin et gentillesse de la mise en page de ce mémoire.

M^{me} H. Raynaud, qui a fabriqué certains des échantillons utilisés dans ces expériences.

Tous les physiciens du laboratoire, au contact desquels je me suis profondément enrichi. En particulier N. Sullivan et son équipe dont l'enthousiasme débordant me fut essentiel dans les moments de découragement.

Tout le personnel du laboratoire, techniciens, femmes de ménage

et administratifs sans lesquels la Recherche serait impossible.

MM. A. Landesman et P. Bergé qui m'ont accueilli au sein du Service de Physique des Solides et de Résonance Magnétique du C.E.A.

Enfin, Francis et tous mes autres amis, qui d'une façon ou d'une autre, ont rendu possibles ma vie et mon travail dans ce doux pays.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE I : L'ORDRE MAGNETIQUE DIPOLAIRE NUCLEAIRE (OMDN)

A) INTRODUCTION 5
B) PRODUCTION DE L'ORDRE MAGNETIQUE DIPOLAIRE NUCLEAIRE 6

a) Le principe 6
b) Polarisation dynamique nucléaire 7
c) La désaimantation adiabatique 9
d) Les conséquences de la méthode 14

C) LES ELEMENTS THEORIQUES ESSENTIELS DE L'OMDN .....

a) Le modèle de champ de Weiss local 16
b) Les structures stables dans CaF_2 21

D) LES GRANDEURS PHYSIQUES ACCESSIBLES A LA MESURE PAR RMN 26

a) Le signal d'absorption des spins ordonnés 29
b) Le comportement de "sondes" magnétiques 30

CHAPITRE II : L'ANTIFERROMAGNETISME NUCLEAIRE

A) INTRODUCTION 32
B) L'ANTIFERROMAGNETISME EN CHAMP EFFECTIF NUL 34

a) La susceptibilité transversale, "indicateur" d'ordre 34
b) La nature antiferromagnétique de la phase ordonnée 38

C) L'ANTIFERROMAGNETISME EN CHAMP EFFECTIF NON NUL 40

a) La transition de phase antiferro-paramagnétique dipolaire à l'approximation du champ de Weiss (à entropie constante) 40
b) La coexistence de phases 45
c) Les résultats expérimentaux 52

D) CONCLUSION 59

CHAPITRE III : LA PHASE TRANSVERSALE TOURNANTE

A) INTRODUCTION 60

B) LA NATURE DE LA PHASE ORDONNEE EN CHAMP NUL .....

a) Les prédictions du modèle de Weiss 61

b) Les prédictions du modèle de la trace restreinte 65

c) Quelques faits expérimentaux 66

C) MISE EN EVIDENCE DIRECTE D'UNE STRUCTURE TRANSVERSALE TOURNANTE . 70

a) Le principe 74

b) Les excitations élémentaires d'une structure transversale . 80

c) La polarisation du ^{43}Ca compte-tenu des excitations élémentaires de la structure hélicoïdale transversale 87

d) Les résultats expérimentaux 89

e) La probabilité totale de mélange Ca-F 92

f) La nature hélicoïdale de la structure 97

D) CONCLUSION 102

CHAPITRE IV : LES METHODES EXPERIMENTALES

A) INTRODUCTION 103

B) LES ECHANTILLONS 104

C) L'ENSEMBLE CRYOGENIQUE 105

D) LE SYSTEME DE RMN .....

a) Les spins de ^{19}F 105

b) Les spins de ^{43}Ca 106

CONCLUSION 109

ANNEXE I 113

ANNEXE II 119

REFERENCES 124

INTRODUCTION

Il est déjà bien établi que des états magnétiques ordonnés peuvent être créés au sein d'un système de spins nucléaires, de façon comparable au cas du magnétisme électronique. Ainsi, des structures antiférromagnétiques, ferromagnétiques (ou parfois plus complexes), ont pu être mises en évidence dans différentes substances, notamment CaF_2, LiH[1] et ^3He solide[2].. Dans tous les cas, l'obtention de ces états ordonnés présente des difficultés considérables (mais aujourd'hui bien résolues), car la faiblesse des interactions entre les spins, implique des températures critiques très basses ; de l'ordre du millidegré K pour l'^3He*, et du microdegré K pour CaF_2 et LiH.

Pourquoi alors s'intéresser à de tels systèmes, si le même type de transition magnétique peut être observé, à des températures nettement plus élevées, dans des systèmes de spins électroniques ? La réponse réside dans le fait que l'analogie avec le cas électronique est loin d'être complète. En magnétisme électronique, les forces responsables des états ordonnés, sont des forces d'échange à courte portée de nature électrostatique (i.e. non magnétique) ; leur forme est en général mal connue et difficilement calculable à partir des premiers principes si ce n'est de façon approchée. Par contre, dans les isolants diamagnétiques comme LiH et CaF_2, les interactions entre les spins nucléaires nous sont parfaitement connues ; ce sont les interactions *dipolaires magnétiques*. Ainsi, la théorie de l'ordre magnétique nucléaire dans de telles substances, apparaît (par contraste avec le cas électronique), comme la résolution d'un problème modèle de mécanique statistique où n'entre aucun paramètre ajustable et dont les prédictions doivent, en principe, être confrontées à l'expérience sans aucune ambiguité.

---

*l'^3He solide, où les interactions entre les spins ne sont pas dipolaires ni même, à proprement parler, magnétiques, constitue un cas à part dans le magnétisme nucléaire et on n'en dira pas plus ici.

Voilà donc où réside l'intérêt de l'ordre magnétique dipolaire nucléaire (O.M.D.N.) en tant que problème de physique fondamentale. Si il est un problème "modèle", il n'en est pas moins riche, comme le prouvent les remarques suivantes :

a) Des structures ordonnées peuvent être créées en présence ou en absence de champ magnétique extérieur, ceci en fonction de la méthode utilisée pour refroidir les spins nucléaires ; désaimantation adiabatique dans le référentiel tournant ou dans celui du laboratoire[1] . Dans ce dernier cas, les structures ordonnées sont déterminées par l'hamiltonien dipolaire complet. Dans le cas de la désaimantation dans le référentiel tournant (et donc en présence d'un fort champ magnétique extérieur), seule la partie de l'hamiltonien invariante par rotation autour du champ extérieur détermine les structures ordonnées. Cette partie est appelée "hamiltonien dipolaire tronqué".

b) Cet hamiltonien dipolaire tronqué étant anisotrope on peut faire varier, à volonté, les interactions entre spins, simplement en changeant l'orientation du champ magnétique extérieur par rapport aux axes cristallins d'un échantillon monocristallin. On peut ainsi étudier sur un même échantillon plusieurs structures ordonnées différentes.

c) Grâce au faible couplage entre les spins nucléaires et le réseau, il est possible de porter le système de spins à des températures nettement différentes de celle du reste de l'échantillon, et ce, pendant des temps macroscopiques.

Il est même possible de choisir le signe de la température absolue[3], situation inexistante (en pratique) en magnétisme électronique. Il faut noter que l'état fondamental du système pour *un même hamiltonien* est différent selon que la température est positive ou négative.

Ces trois remarques sont destinées à mettre en relief, l'originalité fondamentale de l'ordre magnétique dipolaire, auquel, de par le monde seulement deux groupes s'attaquent actuellement ; celui de Résonance Magnétique de l'Orme des Merisiers (CEA, France), depuis déjà une quinzaine d'années, et celui du Professeur Wenckebach à Leyden (Pays-Bas) à partir de 1975.

Durant ces années tout un ensemble théorique cohérent a été élaboré, basé principalement sur l'approximation du champ moyen de Weiss[4] , et

d'un certain nombre d'améliorations de celui-ci. Cette théorie prédit l'existence d'un certain nombre de structures ordonnées ainsi que quelques unes de leurs propriétés. Dans leur ensemble ces prédictions se sont vues confirmées, au fil des années, par l'expérience.

Sur le plan expérimental il a d'abord fallu développer une méthode de production des états ordonnés, ainsi que, (et ce n'est pas le moins passionant des aspects de cette voie de recherche) tout un "langage", basé sur les techniques de la Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.), permettant la "conversation" avec les spins nucléaires froids afin d'en extraire les propriétés fondamentales (énergie, entropie, susceptibilité, etc...). Récemment, la diffraction de neutrons lents[5] est venu enrichir spectaculairement l'ensemble des techniques expérimentales.

Bien que l'auteur de ce travail n'ait pas participé personnellement à l'élaboration ni de cette théorie, ni de la plupart de ces techniques expérimentales, nous les présenterons brièvement au Chapitre I. Ceci, pour placer dans son contexte notre contribution personnelle qui sera exposée dans les chapitres postérieurs.

Nous avons réalisé deux études originales sur le système le plus simple qu'il soit possible d'imaginer à trois dimensions ; un ensemble de spins 1/2 en intéraction dipolaire aux noeuds d'un réseau cubique simple ; il s'agit concrètement des spins de ^{19}F dans CaF_2. Ces études sont faites en utilisant la désaimantation adiabatique dans le référentiel tournant. Dans ce cas, bien qu'il existe constament un fort champ magnétique extérieur, les spins ne "voient" (comme nous le verrons en détail plus loin) qu'un champ *"effectif"* extérieur que l'on peut faire varier à volonté et en particulier annuler.

Nous présentons au chapitre II l'étude du comportement d'un *antiférromagnétique* dipolaire nucléaire en présence d'un *champ effectif non-nul*, et établissons en particulier le diagramme de phases *"champ-entropie"* du système.

Le chapitre III expose le résultat le plus original de ce travail. Il s'agit de la mise en évidence, d'un nouveau type de structure ordonnée qui n'a pas d'analogue en magnétisme électronique ; *les structures transversales tournantes*.

Le chapitre IV parcourt succintement l'essentiel des techniques expérimentales utilisées.

Nous présentons enfin en annexe, un premier essai de thermométrie de spins à très basse température.

L'ORDRE MAGNETIQUE DIPOLAIRE NUCLEAIRE (OMDN)

CHAPITRE I

L'ORDRE MAGNETIQUE DIPOLAIRE NUCLEAIRE (OMDN)

A) INTRODUCTION

Nous nous intéresserons dans ce travail à un système de spins nucléaires I = 1/2 sur un réseau cubique simple ; nous considérons l'intéraction Zeeman des spins avec un champ magnétique extérieur $\vec{H}_o$, et des couplages dipolaires magnétiques entre spins. L'hamiltonien du système est alors (en unités de pulsation)

$$\mathcal{H} = -\gamma_I H_o \sum_i I_j^i + \mathcal{H}_D = \omega_o I_z + \mathcal{H}_D \qquad (I.1)$$

où l'hamiltonien dipolaire s'écrit :

$$\mathcal{H}_D = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\gamma_I^2 \hbar}{r_{ij}^3} \left[\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - 3 \left(\vec{I}_i \cdot \hat{r}_{ij} \right) \left(\vec{I}_j \cdot \hat{r}_{ij} \right) \right] \qquad (I.2)$$

Où r_{ij} est la distance entre les spins $\vec{I}_i$ et $\vec{I}_j$, $\hat{r}_{ij} = \vec{r}_{ij}/r_{ij}$ et γ_I le rapport gyromagnétique des noyaux. Nous supposons que le système atteint un état d'équilibre, caractérisé par une température ; c'est l'hypothèse de la "température de spin"[6] . La matrice densité s'écrit alors :

$$\sigma_{eq} = \exp(-\beta \mathcal{H}) / \mathrm{Tr}\{\exp(-\beta \mathcal{H})\} \qquad (I.3)$$

où $\beta = \hbar/k_B T$ est la température inverse. Cette matrice densité maximise, à énergie constante, l'entropie du système

$$S = -k_B \mathrm{Tr}(\sigma \ln \sigma) \qquad (I.4)$$

Nous allons nous intéresser au comportement d'un tel système pour des températures très basses ($\beta \to \pm\infty$), en particulier aux transitions de phases qu'il peut subir. Nous verrons en particulier que l'hamiltonien spin-spin déterminant l'ordre nucléaire peut être artificiellement rendu différent de l'hamiltonien dipolaire (I.2).

B) PRODUCTION DE L'ORDRE MAGNETIQUE DIPOLAIRE NUCLEAIRE

a) Le principe : pour qu'un ordre magnétique s'établisse au sein d'un ensemble de spins nucléaires, il est non seulement nécessaire que la température soit basse, mais également que le champ magnétique extérieur soit faible. Si le champ est trop élevé, l'état du système est déterminé par l'interaction des spins nucléaires avec le champ extérieur (interaction Zeeman), plutôt que par les interactions entre spins ; le système est alors paramagnétique. Pour des interactions dipolaires magnétiques le champ critique est de quelques gauss. Pour avoir d'autre part une idée de l'ordre de grandeur de la température critique T_c, on peut comparer l'énergie d'agitation thermique $k_B T_c$ à l'énergie d'interaction entre premiers voisins qui est de l'ordre de quelques 10^{-23} ergs ; on aboutit ainsi à $T_c \sim 10^{-6}$ à 10^{-7}°K. Le problème de préparer un système de spins nucléaires à ces températures et dans un faible champ magnétique extérieur, est résolu par un procédé en deux étapes.

La première est réalisée en présence d'un fort champ magnétique extérieur, et consiste à diminuer fortement l'entropie du système de spins nucléaires, par le biais d'une augmentation importante de leur polarisation. En champ élevé, où l'état du système est essentiellement déterminé par l'intéraction Zeeman, l'entropie ne dépend que de la polarisation. Pour des spins 1/2, elle est donnée par :

$$S = k_B N \left\{ \ln 2 - \left[(1+p)\ln(1+p) + (1-p)\ln(1-p) \right] \right\} \qquad (I.5)$$

où N est le nombre de spins. Elle varie entre $k_B N \ln 2$ (désordre complet) et 0, lorsque la polarisation passe de 0 à 1 ; une augmentation de la polarisatio

correspond donc bien à une diminution de l'entropie. La méthode utilisée pour augmenter la polarisation est la polarisation dynamique par "effet solide" et sera brièvement décrite plus loin.

La deuxième étape pour produire l'ordre nucléaire, consiste en la réduction du champ magnétique extérieur jusqu'à des valeurs inférieures au champ critique, tout en conservant la faible entropie obtenue lors de l'étape précédente. Ceci n'est rien d'autre qu'une désaimantation adiabatique des spins nucléaires. La faible entropie du système à la fin du processus correspond à une température également faible.

Cette basse température n'est atteinte que par les spins nucléaires, le reste des degrés de liberté dé l'échantillon (le "réseau") restant à des températures relativement hautes. De nombreuses expériences ont montré la réalité physique d'une telle situation[6] ; en faible champ extérieur, un système de spins nucléaires isolé du reste de l'univers, atteint, en un temps de l'ordre de T_2, beaucoup plus court que le temps de relaxation spin réseau T_1, un état d'équilibre interne caractérisé par une température.

De ce qui précède se dégage une condition essentielle pour la production et l'observation d'un état ordonné ; le système de spins nucléaires doit être très faiblement couplé au réseau, pour que, d'une part, l'hypothèse de température de spin lui soit applicable, et d'autre part, que la relaxation spin-réseau soit suffisament lente, pour laisser à l'expérimentateur le temps d'effectuer des mesures sur les structures ordonnées, avant que celles-ci ne disparaissent lors du rechauffement du système. Disons simplement que cette condition peut être remplie en travaillant avec des isolants à basse température.

Les deux étapes du refroidissement des spins nucléaires, c'est à dire la polarisation dynamique et la désaimantation adiabatique sont décrites brièvement dans les paragraphes suivants.

b) Polarisation dynamique nucléaire : La méthode de polarisation nucléaire dite de l'"effet solide" est discutée dans tous ces détails par Abragam et Goldman[7] , et l'on ne trouvera ici qu'un exposé succinct de la méthode.

Soit un solide contenant des spins nucléaires I =1/2 plus une petite proportion de spins électroniques S = 1/2, de fréquences de Larmor ω_I et ω_S,

respectivement. En l'absence d'interactions entre les spins I et S, les seules transitions que peuvent être induites par un champ de r.f., sont, ou bien purement électroniques ($\Delta S_z = \pm 1$, $\Delta I_z = 0$), à la fréquence ω_S, ou bien purement nucléaires ($\Delta S_z = 0$, $\Delta I_z = \pm 1$) à la fréquence ω_I. Cependant, l'interaction dipolaire entre les spins I et S, mélange leurs états propres, et rend ainsi possible d'induire les transitions à $\omega = \omega_S \pm \omega_I$, qui correspondent au renversement simultané d'un spin électronique et d'un spin nucléaire. L'une de ces transitions correspond au cas où les deux spins se renversent dans la même direction (flip-flip), l'autre dans des directions opposées (flip-flop). Les probabilités associées à ces transitions, dépendent fortement de la distance entre les spins concernés ; elles varient comme r^{-6}.

La méthode d'"effet solide" est basée sur les deux propriétés suivantes :

① Il est possible de choisir des conditions de champ H et de température T telles que, à l'équilibre thermique, la polarisation électronique soit très proche de l'unité.
Considérons notre cas expérimental, c'est à dire des ions Tm^{2+} ($g = 3.45$), dans une matrice de CaF_2. Dans un champ de 27 k Gauss, on aura $\omega_S \simeq 130$ GHz et $\omega_I \simeq 100$ MHz. A une température de T = 0,7°K les polarisations d'équilibre des spins de Tm^{2+} et de ^{19}F seront respectivement

$$P_S^{eq} = \tanh\left(\hbar\omega_S / 2k_B T\right) \simeq 1 - 2{,}7 \times 10^{-4}$$

$$P_I^{eq} = \tanh\left(\hbar\omega_I / 2k_B T\right) \simeq 3{,}5 \times 10^{-3}$$

② Les spins électroniques sont couplés au réseau beaucoup plus fortement que les spins nucléaires. Le temps de relaxation spin-réseau électronique T_{1S} est alors beaucoup plus court que celui des noyaux. T_{1I}. D'après les valeurs de p_S^{eq} et p_I^{eq} données ci-dessus on peut supposer avec une très bonne approximation, que les spins électroniques sont complètement polarisés ($p_S^{eq} = 1$), (disons tous "up"), et les spins nucléaires complètement dépolarisés ($p_I^{eq} = 0$) (autant "up" que "down") et "gelés" ($T_{1I} = \infty$). On applique alors un champ d'hyperfréquence induisant des transitions "flip-flop" ($\omega = \omega_S - \omega_I$). La polarisation dynamique par "effet solide" se développe de la façon suivante :

i) Le système absorbe un photon h.f. Un spin S se retourne vers le bas,

tandis qu'un spin nucléaire I voisin de l'impureté se retourne vers le haut*.

ii) Ce spin S, qui est maintenant "down", est un danger pour tous les spins I qui sont "up", car il peut retourner l'un deux par un "flip-flop" induit. Heureusement, avant que ceci n'arrive, ce spin S est retourné vers sa position d'équilibre thermique "up" par son puissant mécanisme de relaxation spin-réseau. Pendant ce temps, l'orientation du spin I qui vient d'être retourné, reste "gelée" car $T_{1I} = \infty$.

iii) En absorbant un deuxième photon h.f., le spin S peut maintenant retourner un *autre* spin I vers le haut.

La répétition de ce processus conduit alors à polariser les spins I dans le voisinage des spins S ; en effet, c'est uniquement près des impuretés que la probabilité de "flip-flop" est grande. Cette polarisation locale peut ensuite se propager vers les noyaux loitains, grâce à la diffusion de spin[3] : les intéractions dipole-dipole nucléaires induisent des "flip-flop" entre noyaux, et rendent ainsi la polarisation homogène sur tout l'échantillon. Ceci permet à la polarisation dynamique d'être efficace bien que la concentration d'impuretés électroniques soit très faible (typiquement $10^{-5} < C < 10^{-4}$). Dans nos échantillons de CaF_2 dopés au Tm^{2+}, avec $C \sim 1{,}5 \times 10^{-5}$, $H \simeq 27$ kG, $T \simeq .7°K$, et $\omega \simeq 130$ GHz on aboutit après quelques heures d'irradiation à des polarisations nucléaires proches de $p_I \simeq 90\%$.

Nous avons ainsi un système de spins nucléaires avec une très faible entropie ($0{,}29\ k_B \ln 2$ par spin), mais en présence d'un très fort champ magnétique.

Cette entropie correspond dans le champ de 27 kG à une température de spin de l'ordre du m°K. Il s'en faut de plusieurs ordres de grandeur pour atteindre la température critique de transition vers un état ordonné. Un deuxième refroidissement est donc nécessaire.

c) La désaimantation adiabatique : La méthode la mieux connue pour refroidir un système de spins est la désaimantation adiabatique à partir d'un champ magnétique élevé. Avec des spins électroniques dans des isolants ou des spins nucléaires dans des métaux, pour lesquels la relaxation spin-réseau est relativement rapide, on aboutit à des forts refroidissements du réseau[8] :

---

*Il ne peut y avoir de retournement simultané d'un spin nucléaire et d'un spin électronique dans le même sens, puisque les flip-flip, de fréquence $\omega_S + \omega_I$, sont interdits par la conservation de l'énergie.

cette méthode est largement utilisée en physique des basses températures comme technique de réfrigération.

Au contraire, les spins nucléaires dans un isolant sont très faiblement couplés au réseau, surtout si ce dernier est froid : la désaimantation adiabatique produit alors le refroidissement des seuls spins nucléaires, et laisse la température du réseau inchangée.

La faiblesse du couplage spin-réseau permet en plus d'effectuer la désaimantation de deux façons distinctes ; l'une, (désaimantation dans le référentiel du laboratoire) consiste à réduire le champ magnétique extérieur jusqu'à une valeur nulle. L'autre, (désaimantation dans le référentiel tournant), s'effectue sans toucher au champ extérieur, avec des techniques de la RMN : c'est l'ADRF (adiabatic demagnetization in the rotating frame). Cette dernière méthode, qui sera décrite plus loin, offre pour l'étude de l'OMDN des possibilités inexistantes en magnétisme électronique.

① - *La désaimantation adiabatique dans le référentiel du laboratoire*

Le mot "adiabatique" signifie que l'on suppose la variation du champ magnétique et donc celle de l'hamiltonien, suffisament lentes pour que le système soit à tout instant à l'équilibre.

On obtient la variation de la température de spin pendant la désaimantation en imposant la constance de l'entropie (I.4) :

$$S = -k_B \, \mathrm{Tr}(\sigma \ln \sigma) = c^{te}$$

et en utilisant la forme d'équilibre thermique (I.3) pour la matrice densité. Il est particulièrement aisé de calculer le refroidissement produit par la désaimantation adiabatique dans le cas de la limite des hautes températures. A l'ordre le plus bas en β, on a :

$$S = -\frac{1}{2} k_B \beta^2 \, \mathrm{Tr}(\mathcal{H}^2) + c^{te}$$

$$= -\frac{1}{2} k_B \beta^2 \left\{ \omega_0^2 \, \mathrm{Tr}(I_z^2) + \mathrm{Tr}(\mathcal{H}_D^2) \right\} + c^{te}$$

$$= -\frac{1}{2} k_B \beta^2 \, \mathrm{Tr}(I_z^2) \times (\omega_0^2 + D_L^2) + c^{te}$$

où l'on définit la fréquence locale D_L dans le référentiel du laboratoire par

$$(I.6) \qquad D_L^2 = \mathrm{Tr}(\mathcal{H}_D^2) / \mathrm{Tr}(I_3^2)$$

La condition d'invariance de l'entropie donne alors

$$(I.7) \qquad \beta \propto (\omega_0^2 + D_L^2)^{1/2}$$

Si l'on désaimante le système en réduisant le champ d'une valeur élevée ($\omega_0 \gg D_L$) à zéro ($\omega_0 = 0$) on obtient :

$$(I.8) \qquad \beta_{final} / \beta_{initial} = \frac{(\omega_0^2 + D_L^2)^{1/2}}{D_L} \simeq \frac{\omega_0}{D_L} \gg 1$$

Dans notre cas expérimental où $\omega_0 \sim 100$ MHz et $D_L \sim 10$ kHz on obtient un refroidissement de

$$T_f / T_i \sim 10^{-4}$$

qui est bien le facteur nécessaire après la polarisation dynamique.

On est donc ainsi en mesure de produire, en principe, des structures ordonnées en champ nul. Malheureusement, il se trouve que le temps de relaxation des spins nucléaires vers le réseau (en champ bas) est beaucoup trop court, du moins dans nos échantillons (inférieur à la seconde)[9].

On peut surmonter cette difficulté en utilisant une autre méthode de désaimantation, dans laquelle le champ magnétique extérieur reste toujours élevé.

② - *La désaimantation adiabatique dans le référentiel tournant (A.D.R.F.)*

Lorsque $\omega_0 \gg D_L$, les spectres des énergies Zeeman et dipolaire ne se recouvrent absolument pas et il ne peut y avoir d'échange d'énergie entre les deux. Les deux systèmes sont isolés thermiquement l'un de l'autre. Cependant le système peut atteindre en un temps de l'ordre de D_L^{-1} un état de quasi-équilibre caractérisé par deux températures.

En présence d'un fort champ magnétique ($\omega_0 \gg D_L$), on ne doit retenir de l'hamiltonien dipolaire $\mathcal{H}_D$ (qui est beaucoup plus faible que l'hamiltonien Zeeman), que la partie $\mathcal{H}'_D$ qui commute avec $I_z^{(3)}$. Les termes non seculaires

$\mathcal{H}''_D = \mathcal{H}_D - \mathcal{H}'_D$ n'affectent pas en première approximation les niveaux d'énergie du système et sont alors négligés en haut champ. L'hamiltonien devient alors la somme de deux quasi-constantes du mouvement :

$$\mathcal{H} = \omega_0 I_z + \mathcal{H}'_D \qquad (I.9)$$

avec

$$\mathcal{H}'_D = \frac{1}{2} \sum_{ij} A_{ij} \left[2 I_z^i I_z^j - I_x^i I_x^j - I_y^i I_y^j \right] \qquad (I.10)$$

où

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \gamma_I^2 \hbar \left(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij} \right) r_{ij}^{-3} \qquad (I.11)$$

où θ_{ij} est l'angle entre $\vec{r}_{ij}$ et le champ extérieur.

Dans ces conditions, les deux parties de l'hamiltonien (I.9), acquièrent séparement en un temps $\sim D_L^{-1}$, une température de spin. La matrice densité d'équilibre devient alors

$$\sigma_{eq} = \exp(-\alpha \omega_0 I_z - \beta \mathcal{H}'_D) \,/\, \mathrm{Tr}\{\exp(---)\} \qquad (I.12)$$

α et β sont, respectivement les températures inverses Zeeman et dipolaire, et peuvent être, suivant les conditions, très différentes. On a ainsi deux sous systèmes, chacun décrit par une température, mais, qui ne pouvant pas échanger de l'énergie ne peuvent se mettre en équilibre.

On peut établir un contact thermique entre ces deux systèmes en introduisant une perturbation convenable, sous la forme d'un petit champ magnétique transversal H_1 tournant à une fréquence ω proche de la fréquence de Larmor $\omega_o = -\gamma_I H_o$.

Dans un référentiel tournant autour de $\vec{H}_o$ à la fréquence ω, l'évolution de la matrice densité du système de spins dépend de l'hamiltonien effectif suivant :

$$\mathcal{H}^* = \Delta I_z + \omega_1 I_x + \mathcal{H}'_D \qquad (I.13)$$

où $$\Delta = \omega_0 - \omega$$

et $$\omega_1 = -\gamma_I H_1$$

La perturbation $\omega_1 I_x$ ne commute ni avec l'énergie Zeeman ni avec l'hamiltonien dipolaire tronqué. En sa présence, les deux termes ΔI_z et $\mathcal{H}'_D$ égalisent leurs températures avec une constante de temps finie T_{mel} donnée, pour des températures de spin élevées, par[6] :

$$T_{mel}^{-1} = \pi \omega_1^2 \left(1 + \frac{\Delta^2}{D_L'^2}\right) g(\Delta)$$

où $g(\Delta)$ est la forme du signal d'absorption et D'_L est la fréquence locale dans le référentiel tournant

$$D_L'^2 = \gamma_I^2 H_L'^2 = Tr(\mathcal{H}_D'^2) / Tr(I_z^2) \qquad (I.14)$$

Dans le référentiel tournant, et dans la limite où ω_1 est petit, le système peut être décrit par une matrice densité de la forme

$$\sigma_{eq}^* = \exp(-\beta[\Delta I_z + \mathcal{H}'_D]) / Tr\{\exp(---)\} \qquad (I.15)$$

Les formules établies dans le système du lalobatoire sont alors directement transposables dans le référentiel tournant à condition toutefois de remplacer D_L par D'_L et le le champ magnétique extérieur ω_o/γ_I par le champ effectif $\frac{\Delta}{\gamma_I} = \frac{\omega_o - \omega}{\gamma_I}$. Ainsi, si l'on fait varier adiabatiquement le champ effectif (en rapprochant lentement la fréquence du champ rf de ω_o), on aura un refroidissement des spins nucléaires *. Le rapport des températures initiale et finale sera donné par :

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{\Delta_f^2 + D_L'^2}{\Delta_i^2 + D_L'^2}\right)^{1/2} \qquad (I.16)$$

Si $\Delta_i \gg D'_L$, on aura en champ effectif nul

$$\frac{T_f}{T_i} \sim \frac{D'_L}{\Delta_i} \qquad (I.17)$$

---

* Ceci n'est autre chose qu'un *passage rapide* arreté à résonance.

La température finale est reliée à la polarisation initiale

$$p_i = \text{th}\left(\frac{+\Delta_i}{2k_B T_i}\right) \simeq \frac{+\Delta_i}{2k_B T_i} \qquad (I.18)$$

par

$$2k_B T_f \simeq \frac{D'_L}{p_i}$$

Une fois la désaimantation adiabatique longitudinale ($\Delta = 0$) réalisée, on peut réduire adiabatiquement le champ transversal ω_1 à zéro. Dans le référentiel tournant l'hamiltonien sera simplement $\mathcal{H}'_D$. Cependant il n'est plus nécessaire d'utiliser cette image du référentiel tournant puisque $\omega_1 = 0$. Dans le référentiel du laboratoire l'hamiltonien sera à nouveau

$$\mathcal{H} = \omega_0 I_z + \mathcal{H}'_D \qquad (I.19)$$

mais la matrice densité sera celle donnée par (I.12) avec $\alpha = 0$

$$\sigma = \exp(-\beta \mathcal{H}'_D) / \text{Tr}\{\exp(- -)\} \qquad (I.20)$$

Bien qu'il y ait un terme Zeeman dans l'hamiltonien (I.19), le système a été préparé dans un état tel qu'il n'y a que de l'ordre dipolaire ($\beta \neq 0$) et pas du tout d'ordre Zeeman ($\alpha = 0$). Comme il n'y a plus de perturbation couplant les deux termes, l'ordre dipolaire n'est pas détruit (ou "masqué") par la présence d'un très fort champ magnétique extérieur. Les structures ordonnées ne disparaîtront que par le couplage de $\mathcal{H}'_D$ avec le réseau. Ceci explique l'apparent "paradoxe" de l'existence de structures ordonnées sous fort champ magnétique.

C'est la méthode de désaimantation dans le référentiel tournant qui a été utilisée dans nos expériences. La désaimantation dans le référentiel du laboratoire a été utilisée par un autre groupe pour étudier l'ordre magnétique dans le Cu[10], ordre qui n'a pas été à ce jour observé. Les conséquences de notre choix sont examinées dans les paragraphes suivants.

d) Les conséquences de la méthode : Pour mettre en évidence des états ordonnés au sein d'un système de spins nucléaires en interaction dipolaire, des températures absolues très faibles sont nécessaires. Le refroidissement se fait en deux temps. Dans un champ magnétique élevé, on commence par

polariser les spins par "effet solide", ce qui correspond à un abaissement de leur température Zeeman. Ensuite, une désaimantation adiabatique opère un deuxième refroidissement, ainsi qu'une mise en contact thermique des réservoirs Zeeman et dipolaire ; ce dernier est ainsi porté aux températures d'ordre. La désaimantation peut se faire soit dans le référentiel du laboratoire, soit dans le référentiel tournant. Nous utilisons cette dernière possibilité, et ce choix entraîne toute une série de conséquences favorables.

① L'hamiltonien se limite dans le cas de l'ADRF à la seule partie séculaire $\mathcal{H}_D'$

$$\mathcal{H}_D' = \frac{1}{2} \sum_{i,j} A_{ij} \left[2 I_z^i I_z^j - I_x^i I_x^j - I_y^i I_y^j \right] \qquad (I.21)$$

de l'hamiltonien dipolaire total. Deux remarques s'imposent :

- $\mathcal{H}_D'$ est, du moins formellement, plus simple que $\mathcal{H}_D$.
- Contrairement à $\mathcal{H}_D$, $\mathcal{H}_D'$ admet une direction priviligiée Oz qui est un axe de symétrie. L'hamiltonien du système dépend donc (pour un mono cristal) de la direction du champ magnétique extérieur par rapport aux axes cristallins. On peut donc espérer étudier *différentes* structures ordonnées avec *un seul* échantillon.

② Le système de spins nucléaires étant pratiquement isolé du réseau, et son spectre d'énergie étant borné aussi bien supérieurement qu'inférieurement, il est possible de *choisir le signe* de sa température*. Il suffit de commencer l'ADRF avec le champ effectif $\left(h = -\frac{\Delta}{\gamma_I} = -\frac{(\omega_o - \omega)}{\gamma_I} \right)$ parallèle ou antiparallèle à l'aimantation pour avoir une température de spin respectivement positive ou négative.

A température positive le système tend vers l'état d'énergie minimum. Par contre, à température négative, il tend vers l'état d'énergie maximum. Ces deux états d'énergie extrémale correspondent à des arrangements complètement différents. Il en résulte une richesse supplémentaire du problème ; pour un même hamiltonien dipolaire, l'état ordonné obtenu dépendra du signe que *nous donnons* à la température.

---

* Ceci est également possible en fait dans le référentiel du laboratoire. On peut préparer les spins avec une aimantation parallèle ou antiparallèle ou champ, par un passage rapide, un pulse de π, ou en irradiant à $(\omega_I + \omega_S)$ au lieu de $(\omega_S - \omega_I)$ lors de la polarisation dynamique.

③ Dans le cas d'une désaimantation dans le référentiel du laboratoire, quand H_o approche de zéro, les spins électroniques et nucléaires se trouvent en contact thermique direct, ce qui peut conduire à des temps de relaxation nucléaires extrêmement courts (< 1 sec)[9]. Par contre, dans le cas de l'ADRF, tandis que les spins nucléaires voient un champ effectif faible, les spins électroniques sont toujours dans un champ magnétique élevé. Il en résulte des temps de vie des structures ordonnées suffisamment longs pour permettre des mesures sur le système.

④ Lorsque l'on étudie l'ordre magnétique dans le référentiel tournant, on peut, grâce à la présence d'un fort champ magnétique extérieur, bénéficier de toute la sensibilité des techniques de la résonance magnétique nucléaire (RMN).

C) LES ELEMENTS THEORIQUES ESSENTIELS DE L'OMDN

Les phénomènes d'OMDN sont assez bien décrits, dans l'essentiel, par une théorie de champ moyen[1].

On n'en trouvera ici que les éléments fondamentaux qui permettront de comprendre le reste de ce travail. Un exposé détaillé est donné par Abragam et Goldman dans "Nuclear Magnetism Order and Disorder" (à paraître).

a) Le modèle du champ de Weiss local : La méthode est basée sur l'approximation du champ de Weiss local, dans laquelle on néglige les corrélations à courte portée.

L'énergie du système de spins en interaction est

$$\langle \mathcal{H}'_D \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j} A_{ij} \left[2 \langle I_z^i I_z^j \rangle - \langle I_y^i I_y^j \rangle - \langle I_x^i I_x^j \rangle \right] \quad (I.22)$$

où <...> représente des moyennes d'équilibre thermique à une température de spin donnée.

En négligeant les corrélations à courte portée, il vient :

$$\langle \mathcal{H}'_D \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j} A_{ij} \left[2 \langle I_z^i \rangle \langle I_z^j \rangle - \langle I_x^i \rangle \langle I_x^j \rangle - \langle I_y^i \rangle \langle I_y^j \rangle \right] \quad (I.23)$$

L'énergie dipolaire en unités de fréquence, peut alors s'écrire :

$$E_W = \langle \mathcal{H}'_D \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \vec{\omega}_i \cdot \langle \vec{I}^i \rangle \quad (I.24)$$

On considère donc dans cette approximation qu'un spin donné $\vec{I}^i$ interagit avec tous les autres, à travers un champ magnétique fictif $\vec{H}_i = -\vec{\omega}_i/\gamma_I$; c'est le champ de Weiss local. On appelle $\vec{\omega}_i$ la fréquence de Weiss. Les composantes de cette fréquence sont

$$\omega_{ix} = -\sum_j A_{ij} \langle I_x^j \rangle$$

(I.25)
$$\omega_{iy} = -\sum_j A_{ij} \langle I_y^j \rangle$$

$$\omega_{iz} = 2\sum_j A_{ij} \langle I_z^j \rangle$$

Le champ total vu par un spin est donc

(I.26)
$$\vec{H}_i^T = \vec{H}_i + \vec{H}_{ext}$$

Dans notre cas $\vec{H}_{ext}$ est le champ effectif dans le référentiel tournant $(-\Delta/\gamma_I)$.

On suppose alors que chaque spin prend la valeur d'équilibre thermique dans son champ local :

(I.27)
$$\langle \vec{I}_i \rangle = -\frac{1}{2}\left(\vec{\omega}_i^T/|\vec{\omega}_i^T|\right) \tanh\left(\frac{1}{2}\beta|\vec{\omega}_i^T|\right)$$

En champ effectif nul, on aura

(I.28)
$$\langle \vec{I}_i \rangle = -\frac{1}{2}\,\frac{\vec{\omega}_i}{|\vec{\omega}_i|} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta|\vec{\omega}_i|\right)$$

Les équations (I.28) et (I.25) forment un ensemble de 3N équations pour les composantes des N spins. Pour chaque valeur de β il y aura un ensemble de solutions, parmi lesquelles il faudra retenir seulement celles où $\langle I_x^i \rangle$, $\langle I_y^i \rangle$, et $\langle I_z^i \rangle$ sont des nombres réels. Parmi celles-ci, on choisira la solution stable en imposant la condition suivante : à entropie constante l'énergie doit être extrémale. A T > 0, on aura un minimum d'énergie. A T < 0, il faudra qu'elle soit maximale.

Pour pouvoir résoudre le système (I.25,I.28), on se place *près de la transition*[11]. Les polarisations étant dans ce cas très petites on peut linéariser les équations (I.28), qui deviennent :

(I.29)
$$\langle \vec{I}_i \rangle = -\frac{1}{4}\beta_c \vec{\omega}_i$$

ou bien

$$\vec{\omega}_i = \lambda \langle \vec{I}_i \rangle \qquad (I.30)$$

avec

$$\lambda = -4/\beta_c \qquad (I.31)$$

où β_c est la température inverse critique. Dans cette limite on aura :

$$S_w = N \ln 2 - \frac{1}{2} \sum_i p_i^2 \qquad (I.32)$$

et

$$E_w = \frac{1}{2} \sum_i \vec{\omega}_i \cdot \langle \vec{I}_i \rangle = \frac{1}{8} \lambda \sum p_i^2 \qquad (I.33)$$

$$= \frac{\lambda}{4} (N \ln 2 - S_w)$$

Donc, d'après le critère de stabilité énoncé ci-dessus, les structures stables seront :

- à T > 0, celle pour laquelle λ est minimum,
- à T < 0, celle pour laquelle λ est maximum.

Les équations (I.25) sont résolues en introduisant les transformées de Fourier suivantes :

$$I(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \langle \vec{I}_i \rangle \exp(\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \qquad (I.34)$$

$$A(\vec{k}) = \sum_i A_{ij} \exp\{ i \vec{k} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \} \qquad (I.35)$$

Le système d'équations (I.25) devient :

$$[-A(\vec{k}) - \lambda] I_x(\vec{k}) = 0$$

$$[-A(\vec{k}) - \lambda] I_y(\vec{k}) = 0 \qquad (I.36)$$

$$[2A(\vec{k}) - \lambda] I_z(\vec{k}) = 0$$

Les 3N solutions sont de deux types différents ; longitudinales et transversales.

① Structures longitudinales :

Pour chaque vecteur $\vec{k} = \vec{k}_o$ on peut construire une structure longitudinale, en prenant

$$\lambda = 2A(\vec{k}_o)$$

$$\langle I_z(\vec{k}_o)\rangle = \langle I_z^*(-\vec{k}_o)\rangle \neq 0$$

$$\langle I_z(\vec{k})\rangle = 0 \quad \text{pour} \quad \vec{k} \neq \vec{k}_o$$

et

$$\langle I_x(\vec{k})\rangle = \langle I_y(\vec{k})\rangle = 0$$

pour tous les vecteurs $\vec{k}$. Tous les spins sont dans ce cas polarisés le long du champ extérieur.

② Structures transversales :

Pour chaque vecteur $\vec{k} = \vec{k}_o$ on peut construire une structure transversale, en prenant par exemple

$$\lambda = -A(\vec{k}_o)$$

$$\langle I_x(k_o)\rangle \neq 0$$

$$\langle I_x(\vec{k})\rangle = 0 \quad \text{pour } \vec{k} \neq \vec{k}_o$$

$$\langle I_z(k)\rangle = \langle I_y(k)\rangle = 0 \text{ pour tout } \vec{k}$$

(on peut aussi choisir $\langle I_y(\vec{k})\rangle \neq 0$ et obtenir un résultat équivalent). Tous les spins sont dans ce cas polarisés dans le plan perpendiculaire au champ extérieur.

La grande simplicité de ces solutions provient du fait que l'hamiltonien dipolaire tronqué $\mathcal{H}_D'$ ne couple pas des composantes de spin différentes. En d'autres termes, la composante z du champ de Weiss (par exemple), ne dépend

que des $\langle I_z^j \rangle$ et non pas des $\langle I_x^j \rangle$, $\langle I_y^j \rangle$. Ceci n'est plus vrai pour l'hamiltonien dipolaire complet $\mathcal{H}_D$.

Les transformées de Fourier des coefficients de l'interaction dipolaires ont été tabulées par un certain nombre de points $\vec{k}_o$ de la première zone de Brillouin[12]. Ceci permet de déterminer le coefficient de champ de Weiss λ pour chaque orientation du champ extérieur $\vec{H}_o$.

Pour une direction donnée, on commence par déterminer le vecteur $\vec{k}_1$ qui rend $A(\vec{k}_1)$ minimum et le vecteur $\vec{k}_2$ qui rend $A(\vec{k}_2)$ maximum.

La structure stable à $T > 0$ sera donc, soit longitudinale avec $\vec{k}_o = \vec{k}_1$ et $\lambda = 2A(k_1)$, soit transversale avec $\vec{k}_o = \vec{k}_2$ et $\lambda = -A(\vec{k}_2)$; entre les deux on choisit celle qui présente le facteur de champ de Weiss λ le plus petit.

La structure stable à $T < 0$, sera, soit longitudinale avec $\vec{k}_o = \vec{k}_2$ et $\lambda = 2A(k_2)$, soit transversale avec $\vec{k}_o = \vec{k}_1$ et $\lambda = -A(\vec{k}_1)$; entre les deux on choisit celle qui présente le facteur de champ de Weiss λ le plus grand.

Remarquons enfin que les structures ainsi prédites, sont stables au voisinage de la transition. Reste à savoir comment elles changent lorsque la température est abaissée. Le seul cas abordable est celui où la structure stable à β_c est telle que la polarisation, en valeur absolue

$$2\,|\langle \vec{I}_i \rangle| = |p_i| = p \tag{I.37}$$

soit indépendante du spin i considéré. Une telle structure satisfait l'équation (I.28) à toute température, à un changement d'échelle près sur les polarisations. On peut alors supposer que cette structure sera stable jusqu'à $T = 0$.

Les structures stables prédites pour CaF_2 avec la méthode décrite dans les pages précédentes, seront toutes de ce type "permanent" (les structures ferromagnétiques à domaines nécessitent cependant une approche plus détaillée[1])

Les structures ferromagnétiques à domaines correspondent au cas où les valeurs extrémales de $A(\vec{k})$ s'obtiennent pour des petites valeurs de k, c'est à dire telles que $|\vec{k}|\, a \ll 1$ (il faut cependant que $|\vec{k}|R \gg 1$ pour que la sommation $A(\vec{k})$ soit bien définie). En considérant une superposition de modes de petit k on peut construire des structures en tranches portant des aimantations alternées.

On peut montrer[4] que pour des faibles valeurs de $\vec{k}$, $A(\vec{k})$ ne dépend ni de la valeur de k ni de l'orientation de H_o par rapport aux axes cristallins, mais seulement de l'orientation des domaines par rapport au champ :

$$A(k) = \frac{4\pi}{3} \times \frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3} \times (3\cos^2\theta_k - 1) \qquad (I.38)$$

où θ_k est l'angle entre $\vec{k}$ et $\vec{H}_o$. Les valeurs extrêmes sont donc :

$$A(\vec{k})_{max} = \frac{8\pi}{3} \frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3} \quad \text{pour } \vec{k} \parallel \vec{H}_o \qquad (I.39.a)$$

$$A(\vec{k})_{min} = -\frac{4\pi}{3} \times \frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3} \quad \text{pour } \vec{k} \perp \parallel \vec{H}_o \qquad (I.39.b)$$

b) Les structures stables dans CaF_2 : Pour un réseau cubique simple de spins 1/2, tels que celui des ^{19}F dans CaF_2, la théorie décrite précédemment prédit l'existence de cinq structures ordonnées différentes, selon l'orientation du champ magnétique et le signe de la température des spins. L'échantillon est supposé être une sphère de rayon R. Toutes les valeurs numériques correspondent au cas de CaF_2.

① Température négative :

α - Structure III*, antiférromagnétique longitudinale, $H_o \parallel [001]$ (voir fig. I.1)

$$p_{iz} = p \exp(i \vec{k}_{III} \cdot \vec{r}_i)$$

avec

$$\vec{k}_{III} = (0, 0, \pi/a)$$

(a est le pas du réseau, a = 2,75 Å)

$$A(k_{III}) = 9,687 \frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3} = \frac{1}{2} \lambda_{III}$$

$$T_c = -\frac{\hbar \lambda_{III}}{4 k_B} = -6,13 \times 10^{-7} \, ^\circ K$$

---

*Nous utilisons la numération historique, sans toutefois conserver l'ordre de présentation dans l'article originel.

β - Structure IV, ferromagnétique longitudinale à domaines, H_o // [111] (voir fig. I.1).

$\vec{k}_o$ // $\vec{H}_o$ (sans que $|\vec{k}_o|$ soit fixé).

Tout ce qu'il faut c'est que la taille des domaines soit grande par rapport à la distance interatomique mais petite par rapport à l'échantillon.

$$k_o a << 1 \quad , \quad k_o R >> 1$$

$$A(k_o) = \frac{8\pi}{3} \frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3} = \frac{1}{2} \lambda_{IV}$$

$$T_c = -5{,}3 \times 10^{-7} \ K$$

(indépendant de $|\vec{k}_o|$, si les conditions ci-dessus sont satisfaites)

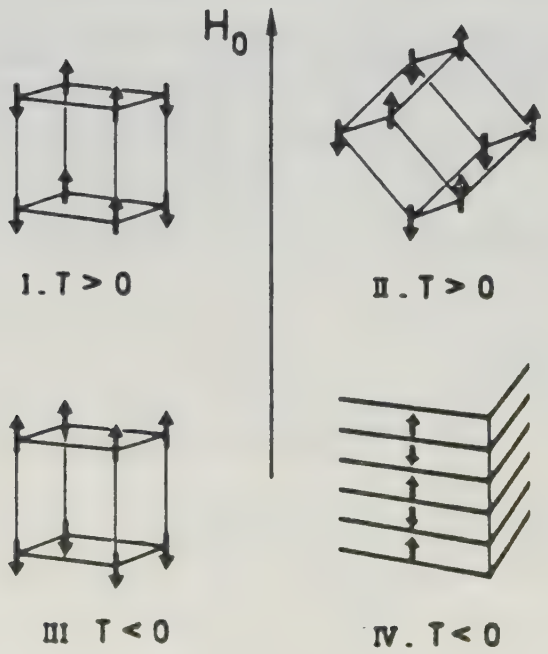


Figure I-1

Structures ordonnées prédites pour un réseau cubique simple de spins 1/2 en interaction dipolaire tronquée.

2 Température positive :

α - Structure I, antiferromagnétique longitudinale, H_o // [001] (voir fig. I.1)

$$k_I = (\pi/a, \pi/a, 0)$$

$$A(k_I) = -5{,}352\ \frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3} = \frac{1}{2}\lambda_I$$

$$T_c = 3{,}4 \times 10^{-7}\ °K$$

β - Structure II, antiferromagnétique longitudinale, H_o // [110] (fig.I.1)

$$k_{II} = (0, 0, \pi/a)$$

$$A(k_{II}) = -4{,}843\ \frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3} = \frac{1}{2}\lambda_{II}$$

$$T_c = 3{,}06 \times 10^{-7}\ °K$$

γ - Structure V, H_o // [111] :

Dans ce cas plusieurs configurations sont dégénérées :

i) ferromagnétique longitudinal à domaines (voir fig. I.2,a)

$$\vec{k_o} \perp \vec{H_o}$$

$$k_o a \ll 1$$

$$A(k_o) = -\frac{4\pi}{3}\ \frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3} = \frac{1}{2}\lambda_V$$

$$T_c = 2{,}65 \times 10^{-7}\ °K$$

ii) ferromagnétique transversal à domaines ou hélicoïdal (voir fig. I.2,b,c)

$$\vec{k_o} // \vec{H_o}$$

$$k_o a \ll 1$$

$$A(k_o) = \frac{8\pi}{3}\ \frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3} = -\lambda_V$$

$$T_c = 2{,}65 \times 10^{-7}\ °K$$

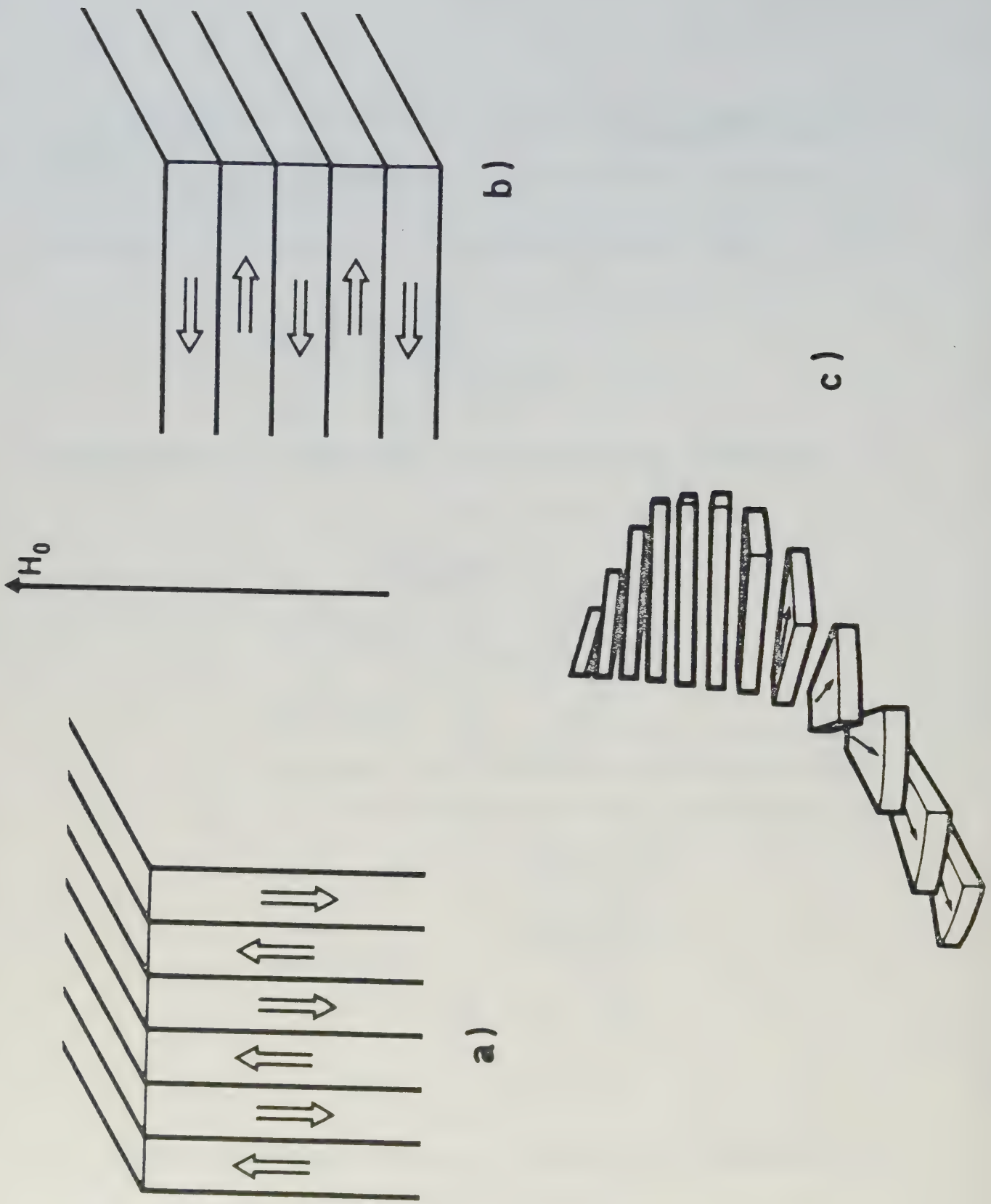


Figure I-2

Structures ordonnées prédites dans le cas particulier H_o // [111] et T > 0.

a) ferrosandwich longitudinal

b) ferrosandwich transversal

c) helimagnétique transversal

Les domaines d'existence de ces différentes structures ordonnées, déduits à partir de la variation des $A(\vec{k})$ avec l'orientation de $\vec{H}_o$, sont montrés dans la fig. (I.3)

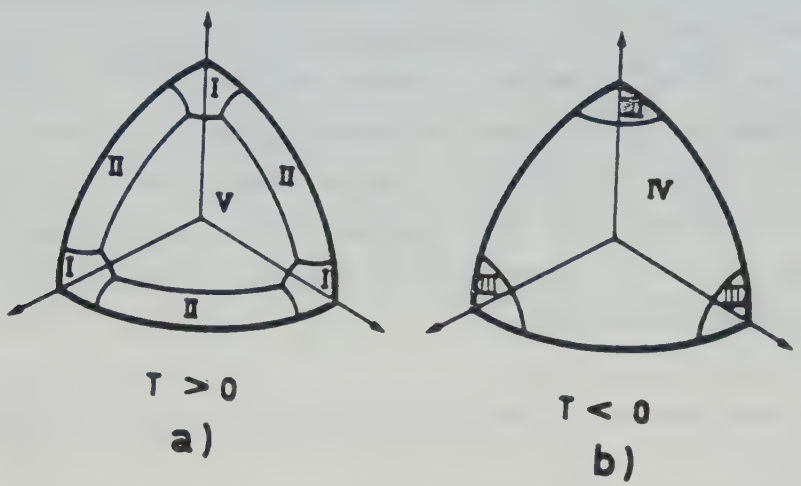


Figure I-3

Stabilité des différentes structures ordonnées en fonction de l'orientation du champ magnétique extérieur par rapport aux axes cristallins.

La théorie du champ de Weiss local permet de prédire les différentes structures ordonnées ainsi que leur température critique. Ces prédictions sont dans l'ensemble assez bien confirmées par l'expérience. Il faut cependant remarquer une prédiction totalement incorrecte de ce modèle ; il s'agit de l'entropie de transition. Rappelons la méthode de production des états ordonnés. On commence en haut champ avec tous les spins parallèles et ayant la même polarisation p_o. L'entropie initiale est alors :

(I.40) $$S_{init} = N s(p_o)$$

Après l'ADRF, comme la structure ordonnée est du type "permament" on doit avoir la même polarisation pour tous les spins

(I.41) $$|p_i| = p \qquad \forall i$$

L'entropie finale est donc

(I.42) $$S_{finale} = N s(p_f)$$

car l'entropie est une fonction paire de la polarisation. Comme la désaimantation se fait à entropie constante on doit donc avoir $p_o = p_f$. Ainsi la théorie prédit que, aussi faible que soit la polarisation initiale, l'ADRF conduira à un état ordonné. Cette prédiction érronnée est liée au fait que la théorie de Weiss néglige complètement l'entropie associée à l'ordre à courte distance. Les approximations des ondes de spin[13], de la phase aléatoire (RPA)[13] et de la trace restreinte[14] ont été appliquées à ce problème, pour améliorer les prédictions de la théorie du champ moyen mais, mis à part la dernière*, elles ne seront pas décrites ici. Nous nous bornerons à présenter une approximation basée sur la combinaison de la théorie de Weiss et de l'approximation des hautes températures dans la théorie de la température de spin.

On suppose correcte la température critique prédite par la théorie du champ de Weiss :

$$\beta_c = -2/A(k_o) \qquad (I.43)$$

(pour une structure longitudinale).

On calcule alors, dans l'approximation des hautes températures, la polarisation initiale $p_i = -\frac{1}{2}\beta_i\Delta_i$ qui donnera la valeur β_c pour β_f après ADRF jusqu'en champ nul (voir eq. (I.16)). On obtient ainsi la polarisation critique

$$p_o = D'_L/|A(k_o)| \qquad (I.44)$$

où D'_L est la fréquence locale.

Ce résultat indique alors de façon approchée la polarisation initiale minimum nécessaire à la production d'un état ordonné.

Le tableau (I.1) indique les valeurs ainsi calculées pour les structures ordonnées prédites précedemment.

D) LES GRANDEURS PHYSIQUES ACCESSIBLES A LA MESURE PAR R.M.N.

Toutes les études de l'O.M.D.N. dans CaF_2 sont réalisées avec les techniques de la R.M.N. Un ensemble assez large de méthodes de mesure sur des systèmes de spins à très basse température a été mis au point au cours des dix dernières

---

* Voir Annexe I.

TABLEAU I.1.

Les structures ordonnées prédites par le modèle de champ de Weiss

Arrangement	*Direction du champ*	*Signe de la température*	*Nature de l'ordre*	$A(k_o)$ $(\gamma^2\hbar/2a^2)$	D'_L $(\gamma^2\hbar/2a^3)$	T_c n°K	P_o
I	H_o // [001]	+	Antiferro	-5,352	3,16	340	,59
II	H_o // [110]	+	Antiferro	-4,843	1,96	306	,405
III	H_o // [001]	-	Antiferro	9,687	3,16	-613	,326
IV	H_o // [111]	-	Ferro.longitudinal à domaines	8,378	1,31	-530	,156
V	H_o // [111]	+	Dégénéré				
			-Ferro longitudinal à domaines	-4,189	1,31	265	,312
			-Ferro transversal à domaines	8 378	1,31	265	,312
			-Hélicoïdal transversal				

années. Nous en décrirons les éléments essentiels dans les paragraphes suivants.

Il faut noter que des structures magnétiques nucléaires ordonnées ont été étudiées par diffraction de neutrons[5] , dans un composé comme LiH. Ces mesures sont possibles grâce à la partie dépendante du spin des intéractions fortes entre un proton et un neutron ; c'est le phénomène de "pseudo-magnétisme"[15]. Disons simplement que pour les spins de ^{19}F cet effet est très faible, et donc en pratique non utilisable pour des études d'OMDN dans CaF_2.

Les seules méthodes possibles sont donc celles de la RMN. Dans une expérience type de RMN on irradie le système de spins avec un petit champ H_1 de radiofréquence ω_o, et on balaye ensuite le champ magnétique extérieur H_o, pour satisfaire la condition de résonance $\omega_o = -\gamma H_o$. On peut alors détecter la réponse du système de spins à cette perturbation. Dans le référentiel tournant à la fréquence ω_o le champ H_1 est statique. Nous appelerons Ox sa direction.

On peut distinguer deux parties dans la réponse du système

- L'aimantation en quadrature avec le champ ref., $\langle I_y \rangle$ donne lieu à un signal d'absorption v.

$$v = \xi \langle I_y \rangle \qquad (I.45)$$

où ξ est le gain du système de détection.

- L'aimantation en phase avec le champ r.f., $\langle I_x \rangle$, donne lieu au signal de dispersion u.

Il faut remarquer cependant que ces deux signaux contiennent en fait la même information ; en effet, on passe de l'un à l'autre par une simple transformée de Kramers-Kronig[3]

$$\langle I_x \rangle (\Delta_o) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle I_y \rangle (\Delta)}{\Delta - \Delta_o} d\Delta \qquad (I.46)$$

Dans les expériences, on se limite alors à enregistrer (sauf exception) le seul signal d'absorption v.

a) - *Le signal d'absorption des spins ordonnés*

Plusieurs grandeurs physiques peuvent être déduites, plus ou moins directement, de ce signal.

1.-La polarisation et l'entropie des spins : La polarisation par spin est définie par

(I.47) $$p = 2\langle I_z \rangle / N$$

On montre[16] que, quelle que soit la température des spins la polarisation est très directement reliée à l'aire du signal d'absorption

(I.48) $$\int v(\Delta)\, d\Delta = \xi \int \langle I_y \rangle(\Delta)\, d\Delta = \xi\, \pi \omega_1 \langle I_z \rangle$$

Ceci permet une calibration du système de détection, si on peut avoir une mesure indépendante de la polarisation.

Dans un échantillon sphérique de CaF_2 on peut déterminer facilement la polarisation des spins, en suivant la variation du second moment du signal d'absorption, dont la variation théorique est la suivante :

(I.49) $$M_2(p) = M_2(0)(1 - p^2)$$

En fait, lorsque l'échantillon contient des impuretés paramagnétiques, celles-ci déforment le signal d'absorption des spins nucléaires, et contribuent au second moment. Leur contribution peut être déterminée en comparant le second moment extrapolé à p = 0, avec la valeur théorique. Par exemple, pour une sphère de CaF_2 dopé au Tm^{2+} avec $C \sim 1{,}2 \times 10^{-5}$, et H_o // [100], on aura

$$M_2(0)_{theor} = 12{,}95 \quad G^2$$

$$M_2(0)_{exp} = 13{,}35 \quad G^2$$

Lorsqu'on tient compte de l'influence des impuretés, cette méthode permet alors de mesurer directement la polarisation des spins nucléaires à 5% près.

En définitive, la surface du signal d'absorption donne une mesure absolue de la polarisation nucléaire, et donc de l'entropie (I.5) du système.

2.-L'énergie dipolaire des spins : On peut montrer[17] que, lorsque le système contient une seule espèce de spins, l'énergie dipolaire $\langle \mathcal{H}_D' \rangle$, est reliée

directement au premier moment du signal d'absorption

$$(I.50) \qquad \int_{-\infty}^{\infty} \Delta v(\Delta)\, d\Delta = 3\,\xi\,\pi\,\omega_1 \langle \mathcal{H}'_D \rangle$$

où ξ est le gain du détecteur, calibré comme indiqué précèdemment.

On peut mesurer ainsi $\langle \mathcal{H}'_D \rangle$ avec une précision de 5%.

3.-La susceptibilité transversale : La susceptibilité transversale donne une mesure de la réponse des spins à un petit champ transversal $H_1 = -\omega_1/\gamma$ (stationnaire dans le référentiel tournant)

$$(I.51) \qquad \chi_\perp = P_x/\omega_1 = 2\langle I_x \rangle / (N\omega_1)$$

C'est la partie réelle de la susceptibilité (en champ effectif nul), et est donc reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique par une relation de Kramers-Kronig

$$(I.52) \qquad \chi_\perp = \chi'(0) = -\frac{1}{\pi}\,\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\Delta)}{\Delta}\, d\Delta$$

Comme le signal d'absorption v est simplement donné par :

$$(I.53) \qquad v(\Delta) = \xi \langle I_y \rangle(\Delta) = \tfrac{1}{2}\,\xi\, N\pi\omega_1\, \chi''(\Delta)$$

on aura

$$(I.54) \qquad \frac{1}{\pi}\,\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{v(\Delta)}{\Delta}\, d\Delta = -\tfrac{1}{2}\,\xi\, N\omega_1\, \chi_\perp$$

On a donc ainsi une mesure absolue de $\chi_\perp$ avec une précision de 5%.

4.-La température de spin : (voir annexe I)

b) - *Le comportement de "sondes" magnétiques*

L'isotope abondant du Ca ne possède pas de spin nucléaire, et c'est pourquoi, du point de vue magnétique on peut considérer le CaF_2 comme un réseau cubique simple de spins 1/2. Cependant en deuxième approximation, on peut considérer la présence de l'isotope ^{43}Ca dont l'abondance naturelle est de ,13%, le spin est S = 7/2, et le rapport gyromagnétique n'est que $\frac{\gamma_S}{2\pi}$ = ,2865 kHz/Gauss.

A cause de leur faible nombre et de leur faible rapport gyromagnétique les spins de ^{43}Ca ne perturbent que très faiblement l'ordre au sein des spins de ^{19}F.

Cependant, ils peuvent servir de *sonde* pour explorer leur voisinage. En particulier ils peuvent être mis en contact thermique avec l'espèce abondante par "mélange dans le référentiel tournant"[18] et être utilisés alors comme thermomètre (voir annexe II).

La forme du signal de résonance magnétique des spins de ^{43}Ca dépend des champs dipolaires crées à leur emplacement par les spins de ^{19}F. Ces champs dipolaires dépendent à leur tour de la configuration des spins de ^{19}F, c'est à dire de la structure ordonnée considérée. Par exemple, pour une structure ferromagnétique longitudinale à domaines, les spins de ^{43}Ca voient des champs dipolaires opposés, dans les deux types de domaines. Ces champs étant plus grands que la largeur de la raie dans l'état paramagnétique, on assiste à la transition à un dédoublement de la raie[1].

L'ANTIFERROMAGNETISME NUCLEAIRE

CHAPITRE II

L'ANTIFERROMAGNETISME NUCLEAIRE

A) INTRODUCTION

La première structure ordonnée à avoir été mise en évidence fut, en 1969, la structure antiferromagnétique III du chapt. I[19] dans CaF_2. Elle correspond au cas H_o // [001] et T < 0. Des plans successifs perpendiculaires à [001] présentent de façon alternée, une aimantation parallèle ou antiparallèle à l'axe [001]. (Voir Fig. I.1). Ce fut également la première structure étudiée par diffraction de neutrons[5] dans LiH. Si cette structure est donc depuis longtemps connue et étudiée, peu de résultats expérimentaux étaient disponibles sur l'établissement de l'ordre en fonction du champ effectif.

Nous présenterons ici une étude par RMN sur cette phase ordonnée dans CaF_2, en particulier sur son comportement en champ effectif non nul. Nous montrerons que l'établissement de cet ordre au sein du système de spin est moins simple que ne le laisse supposer l'approche décrite dans le chapitre précédent.

Les équations du modèle de champ de Weiss (I.25) sont facilement adaptées au cas d'une structure antiférromagnétique à deux sous-réseaux A et B, telle que celle qui nous intéresse. La structure est définie par

un vecteur $\vec{k}_o = (0,0,\pi/a)$.
Tous les spins du sous réseau A ont la même polarisation p_A. De même dans B elle sera p_B.

Les fréquences de Weiss $\vec{\omega}_A$ et $\vec{\omega}_B$ (c'est à dire les fréquences de précession dans les champs de Weiss , seront données, d'après (I.25), (I.34) et (I.35) par :

$$\vec{\omega}_A \quad \begin{cases} \omega_A^x = -\frac{1}{4} A(k_o)(p_x^A - p_x^B) - \frac{1}{4} A(0)(p_x^A + p_x^B) \\ \omega_A^y = -\frac{1}{4} A(k_o)(p_y^A - p_y^B) - \frac{1}{4} A(0)(p_y^A + p_y^B) \\ \omega_A^z = \frac{1}{2} A(k_o)(p_z^A - p_z^B) + \frac{1}{2} A(0)(p_z^A + p_z^B) \end{cases} \tag{II.1}$$

$$\vec{\omega}_B(\vec{p}_A, \vec{p}_B) = \vec{\omega}_A(\vec{p}_B, \vec{p}_A)$$

Dans notre cas, où les échantillons sont sphériques

$$A(0) = 0$$

En champ effectif non nul les fréquences des spins seront

$$\begin{aligned} \vec{\omega}_A^{\pi} &= \vec{\omega}_e + \vec{\omega}_A \\ \vec{\omega}_B^{\pi} &= \vec{\omega}_e + \vec{\omega}_B \end{aligned} \tag{II.2}$$

où $\vec{\omega}_e$ est la fréquence de précession dans le champ effectif extérieur.

Nous aurons également

$$\vec{p}_A = -\frac{\vec{\omega}_A^{\pi}}{|\vec{\omega}_A^{\pi}|} \operatorname{th}\left(\frac{1}{2}\beta|\vec{\omega}_A^{\pi}|\right)$$

(III.3)

$$\vec{p}_B = -\frac{\vec{\omega}_B^{\pi}}{|\vec{\omega}_B^{\pi}|} \operatorname{th}\left(\frac{1}{2}\beta|\vec{\omega}_B^{\pi}|\right)$$

L'énergie et l'entropie seront, respectivement

$$E = \frac{1}{2} N \left\{ \frac{1}{2} \vec{\omega}_e \cdot (\vec{p}_A - \vec{p}_e) + \frac{1}{4} (\vec{\omega}_A \cdot \vec{p}_A + \vec{\omega}_e \cdot \vec{p}_e) \right\} \qquad (II.4)$$

$$S = \frac{1}{2} N \left\{ s(p_A) + s(p_e) \right\} \qquad (II.5)$$

avec

$$s(p) = \ln 2 - \frac{1}{2} \left[(1+p) \ln (1+p) + (1-p) \ln (1-p) \right] \qquad (II.6)$$

pour des spins 1/2.

Toute la physique du modèle de Weiss est contenue dans cet ensemble d'équations. Comme nous l'avons signalé précèdemment, ce modèle conduit à certaines prédictions érronnées (entropie de transition, exposants critiques). Cependant, il n'en est pas moins utile, du moins comme point de départ, pour comprendre l'essentiel de l'antiferromagnétisme nucléaire. Il permet en particulier d'expliquer pourquoi la susceptibilité perpendiculaire $\chi_\perp$ est indépendante de la température dans la phase ordonnée ; cette particularité constitue la "signature" de l'existence des structures ordonnées décrites au Chapitre I.

B) L'ANTIFERROMAGNETISME EN CHAMP EFFECTIF NUL

a) La susceptibilité transversale, "indicateur" d'ordre : Lorsque un petit champ r.f. H_1 est appliqué à résonance sur les spins, la fréquence effective $\vec{\omega}_e$ est purement transversale, avec $\omega_e = \omega_1$. La polarisation moyenne dans la direction $\vec{H}_1$ est alors*

$$p_x = \chi_\perp \omega_1$$

Dans l'approximation de Weiss, les spins sont alignés avec la fréquence totale à leur emplacement. Lorsque la fréquence effective est perpendiculaire

---

* Cette définition de la susceptibilité diffère de celle utilisée habituellement. Ici c'est la polarisation, au lieu de l'aimantation, qui entre en jeu.

à l'orientation des polarisations dans les sous réseaux, on aura, par symétrie

$$\begin{cases} P_z^A = -P_z^B \\ P_x^A = P_x^B \\ P_y^A = P_y^B = 0 \end{cases}$$

Les fréquences de Weiss (II.1) deviennent, pour un échantillon sphériqué

$$\omega_{Az}^T = A(\vec{k}_0)\, P_z^A$$
$$\omega_{Ax}^T = \omega_1$$
$$\omega_{Ay}^T = 0$$

avec $A(\vec{k}_0) = 9{,}687\ \gamma^2\hbar/2a^3$

D'autre part d'après (I.27)

$$\frac{P_x^A}{P_z^A} = \frac{\omega_{Ax}^T}{\omega_{Az}^T}$$

Et alors

$$(II.7) \qquad \chi_\perp = \frac{P_x^A}{\omega_1} = \frac{1}{A(k_0)} = ,152\ \text{Gauss}^{-1}$$

qui est indépendant de la polarisation des sous réseaux et donc de la température. Comme nous l'avons fait remarquer au Chapitre I, le modèle de Weiss prédit une structure ordonnée pour *toutes* les valeurs de l'entropie. Ceci est évidemment faux, et donc il en sera de même pour la relation (II au-dessus de la transition antiferromagnétique. Dans la région paramagnétique nous utilisons plutôt pour $\chi_\perp$ la valeur prédite par la théorie de la température de spin, dans la région des hautes températures[4] :

$$(II.8) \qquad \chi_\perp = \frac{P}{D'_\perp} = (0{,}466) \times P \quad \text{Gauss}^{-1}$$

$$D'_\perp = 3{,}16\ \gamma^2\hbar/2a^3$$

où D'_L est la fréquence locale dans le référentiel tournant*.

En supposant que la transition se produit lorsque (II.7) et (II.8) donnent la même valeur pour $\chi_\perp$, on obtient une "polarisation critique"

$$p_{WHT} = D'_L / A(k_0) = ,326 \qquad (II.9)$$

résultat identique à celui obtenu dans le Chapitre I (I.44). (On appelle "HT-W" cette théorie mixte qui combine le champ de Weiss et l'approximation des hautes températures).

En définitive, la "signature" de l'état ordonné doit être l'existence d'un plateau de la susceptibilité perpendiculaire pour les fortes polarisations initiales.

Comme nous l'avons montré dans la section (I-D-1), on peut mesurer $\chi_\perp$ de façon absolue, en prenant la transformée de Kramers-Kronig du signal d'absorption des spins de ^{19}F dans l'état désaimanté.

L'expérience se déroule de la façon suivante : après avoir polarisé les spins de ^{19}F (polarisation initiale p_i) on les désaimante par un passage rapide arrêté au centre ($\Delta = 0$). On enregistre un signal d'absorption des spins désaimantatés, d'où l'on tire $\chi_\perp$.
On réaimante ensuite les spins. Comme une ADRF n'est jamais parfaitement adiabatique[20], la polarisation finale p_f après ce processus, sera un peu différente de p_i (typiquement $|p_i - p_f|/p_i \sim 15\%$). Nous prenons en fait comme polarisation initiale ayant conduit à la valeur de $\chi_\perp$ mesurée ainsi, la valeur moyenne $(p_i + p_f)/2$.

Les résultats expérimentaux sont comparés aux prédictions des modèles "HT-W" et "Trace restreinte"[1] sur la figure (II.1).

Il est plus commode cependant d'étudier la variation de $\chi_\perp$ avec l'énergie dipolaire par spin $E = \langle \mathcal{H}'_D \rangle / N$, celle-ci pouvant être directement tirée du premier moment du signal d'absorption dans l'état désaimanté (voir Chapt. I-D-1). Ainsi, $\chi_\perp$ et E correspondent exactement au même état du

---

*(Cette relation n'est en fait valable que dans un développement au 1er ordre en β des équations de Weiss. Les résultats expérimentaux seront plus loin comparés à un développement au 3ème ordre).

système, et leur mesure n'est donc pas affectée par les phénomènes de non adiabaticité.

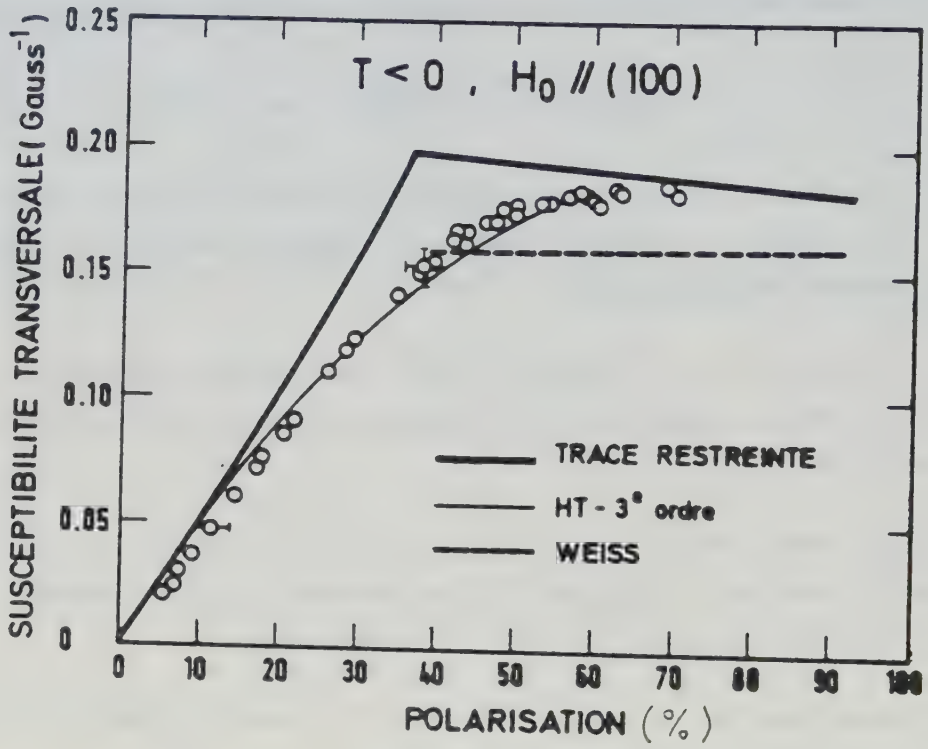


Figure II.1

Susceptibilité perpendiculaire $\chi_\perp$ (en gauss^{-1}) en fonction de la polarisation initiale pour H_o // [100] et T < 0.

Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure (II.2). Y apparaissent également les prédictions théoriques de la "Trace restreinte" et du modèle "HT ($3^{ème}$ ordre) - W". Le plateau indiquant l'existence d'une phase ordonnée est net. Dans la région paramagnétique les résultats sont assez bien décrits par l'approximation des hautes températures. Cependant, la valeur du $\chi_\perp$ dans la région ordonnée est beaucoup plus proche de la prédiction de la "trace restreinte" que de celle du modèle de Weiss. C'est une courbe expérimentale semblable à celle de la fig. (II.1) qui permit la première mise en évidence de cette structure ordonnée[21]. En fait, elle ne présentait $\chi_\perp$ qu'à un facteur de proportionalité près, et fut établie en observant directement au cours du passage rapide, le signal de dispersion des spins de ^{19}F.

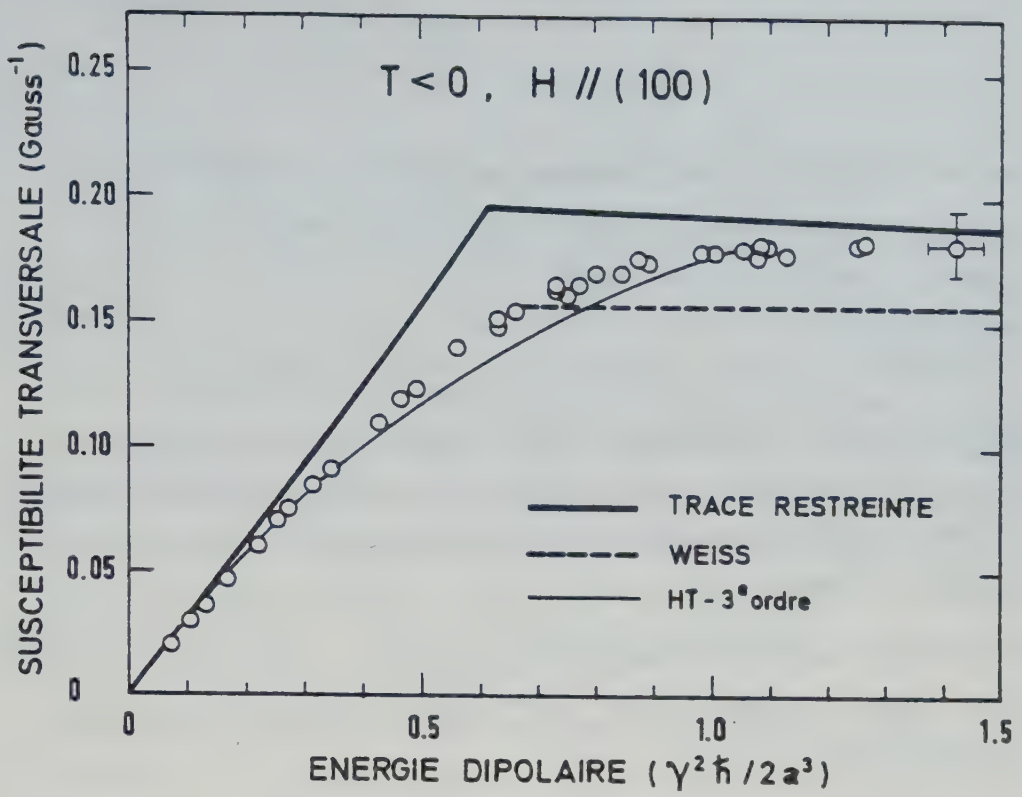


Figure II.2

Susceptibilité perpendiculaire $\chi_\perp$ *(en gauss*$^{-1}$*) en fonction de l'énergie dipolaire* E *(en* $\gamma^2\hbar/2a^3$ = 2.64 kHz) *pour* H_o // [100] *et* T < 0.

Bien que ces résultats prouvent l'existence d'une phase ordonnée avec une susceptibilité transversale proche de celle de la structure III, ils ne montrent pas directement la nature antiférromagnétique du système. D'autres expériences réalisées par la suite ont permis de le faire et, bien que l'auteur de cette thèse n'y ait pas participé, nous en décrivons brièvement les résultats par souci de cohérence.

b) La nature antiférromagnétique de la phase ordonnée

1. - Susceptibilité longitudinale

Une propriété caractéristique d'un antiferromagnétique est qu'en dessous de la transition sa susceptibilité longitudinale décroit et finit par s'annuler au zéro absolu.

En présence d'un petit champ longitudinal, les polarisations des sous réseaux ne sont plus égales et il apparait une aimantation macroscopique.

On définit la susceptibilité longitudinale par :

(II.10) $$\chi_{//} = \frac{1}{2}\left(P^{A}_{z} + P^{B}_{z} \right) / \Delta$$

où Δ est la fréquence de Larmor correspondant au champ effectif.

A température nulle la polarisation de chaque sous-réseau a un module unité et une orientation antiparallèle à son champ dipolaire longitudinal. Un petit champ longitudinal ne pourra donc pas changer les polarisations, et $\chi_{//}$ sera nul.

La fig. (II-3), montre les résultats obtenus par Jacquinot et al[22]. Ils constituent, avec le plateau de $\chi_{\perp}$, la "signature" indiscutable d'un état antiférromagnétique.

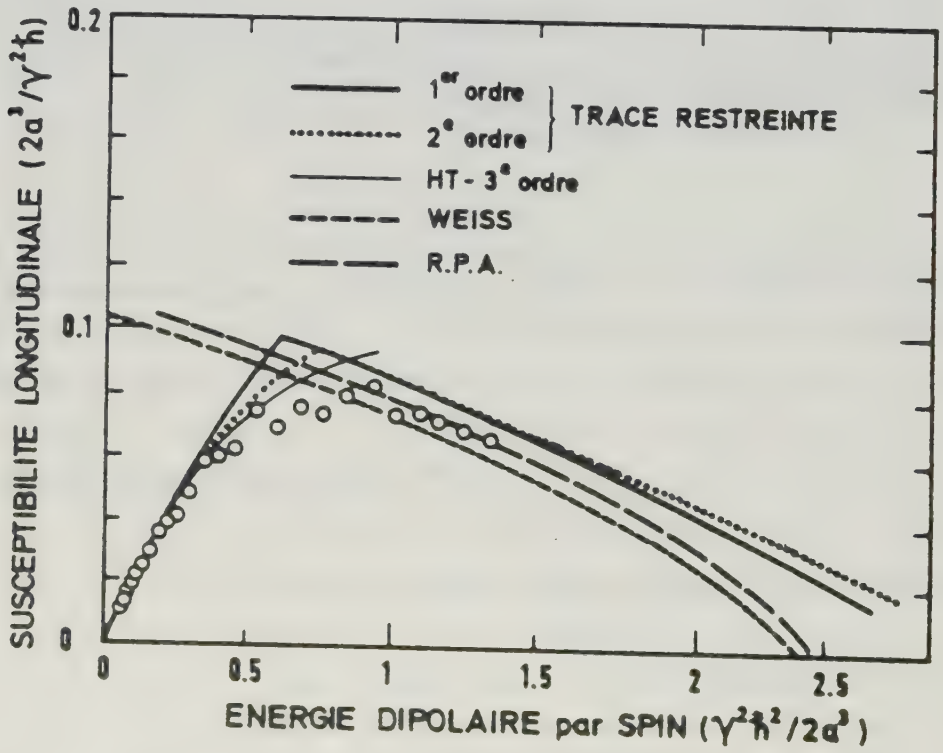


Figure II.3

Susceptibilité longitudinale $\chi_{//}$ (en $2a^3/\gamma^2\hbar$) en fonction de l'énergie dipolaire par spin E (en $\gamma^2\hbar/2a^3$) pour H_o // [100] et T < 0 (d'après Jacquinot et al[22]).

2. - *La diffraction de neutrons*

Bien que les mesures par RMN décrites précèdemment constituent une preuve de l'existence de l'antiférromagnétisme nucléaire, la démonstration la plus claire et directe a été fournie par la diffraction de neutrons[5].

Les expériences ont été réalisées sur un cristal de LiH, avec H_o // [100] et $T < 0$, conditions pour lesquelles on attend une structure antiférromagnétique semblable à la structure III du CaF_2. Elles ont mis en évidence, l'existence dans l'état ordonné d'une raie de surstructure qui disparait lorsque le système de spins devient paramagnétique. C'est l'évidence irréfutable de l'existence d'un ordre antiférromagnétique à longue distance.

3. - Deux autres types de mesures ont été réalisées par RMN;qu'il s'agisse de la réponse à un champ inhomogène[23] ou de la relaxation nucléaire[24] ils confirment l'existence d'une phase antiférromagnétique. Nous n'en dirons pas plus ici.

C) L'antiferromagnétisme en champ effectif non nul : Dans les paragraphes précédents nous avons brièvement discuté les propriétés de l'antiférromagnétisme nucléaire en champ effectif nul et sa réponse à des très petits champs excitateurs.

Nous étudierons maintenant l'établissement d'un ordre antiférromagnétique en présence d'un champ effectif *longitudinal non nul*.

Bien que, pour assurer l'équilibre thermique dans le référentiel tournant, il soit nécessaire d'utiliser un petit champ transversal de r.f., nous négligerons la contribution à l'énergie du couplage Zeeman avec ce champ tournant, ainsi que les composantes transversales des polarisations des spins.

a) La transition de phase antiferro-paramagnétique dipolaire à l'approximation du champ de Weiss (à entropie constante)

La façon la plus simple d'aborder le problème, est de supposer que le système peut être soit paramagnétique ,soit antiferromagnétique, et de comparer, à entropie constante, l'énergie de ces deux structures en fonction du champ effectif extérieur (h_{eff}).

Pour une structure paramagnétique dans une fréquence effective

$\Delta(\Delta = -\gamma h_{eff})$, l'énergie est donnée par :

$$E_{para} = \frac{1}{2} N \Delta p \qquad (II.11)$$

où p est la polarisation de chaque spin.

Pour la structure antiferromagnétique, le calcul est un peu plus compliqué et se fait de la façon suivante :

i) Soient p_A et p_B les polarisations des sous-réseaux (qui contiennent chacun N/2 spins). L'entropie doit être la même que dans la phase paramagnétique :

$$S(p_A) + S(p_B) = 2\,S(p) \qquad (II.12)$$

Pour une valeur positive donnée de p_A, (par exemple $p_A \geq p$), nous pouvons calculer p_B de façon à satisfaire l'équation (II.12) (voir fig. II.4). A ce stade, les deux possibilités $p_B = \pm|p_B|$ sont acceptables. D'après la courbure de la fonction S(p) on aura toujours

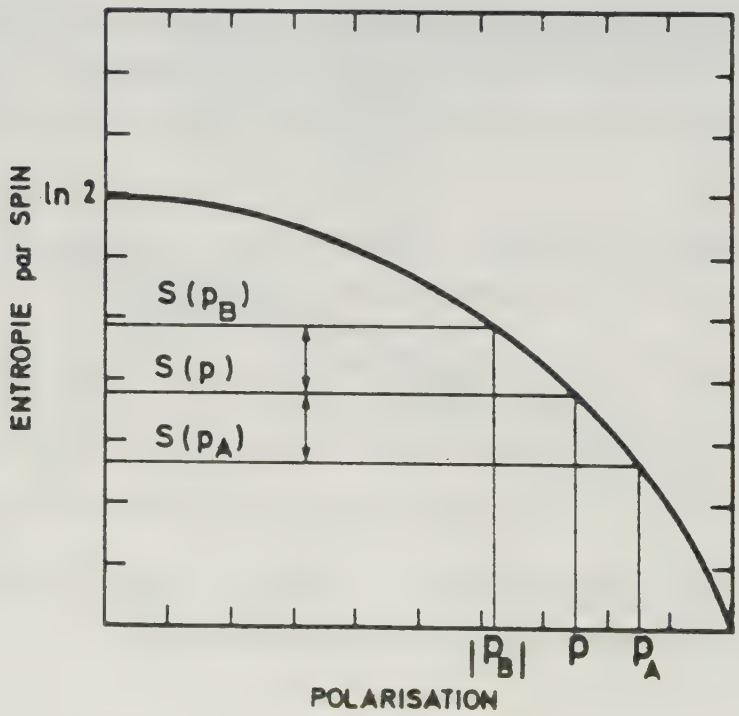


Figure II.4

Antiferromagnétisme en champ effectif non-nul. Choix d'un couple de polarisations des sous-réseaux p_A et $|p_B|$ correspondant, dans l'approximation de Weiss, à la même entropie que la polarisation initiale p. (D'après Goldman et al[4]).

(II.13) $$0 \leq p_A - p_B \leq 2p$$

ii) Pour chaque couple (p_A, p_B) choisi d'après (II.12) on détermine la valeur de Δ compatible avec les polarisations d'équilibre dans les champs de Weiss :

$$\vec{p}_A = -\frac{\vec{\omega}_A^{\pi}}{|\vec{\omega}_A^{\pi}|} \, th\left(\tfrac{1}{2}\beta|\vec{\omega}_A^{\pi}|\right)$$

$$p_B = -\frac{\vec{\omega}_B^{\pi}}{|\vec{\omega}_B^{\pi}|} \, th\left(\tfrac{1}{2}\beta|\vec{\omega}_B^{\pi}|\right)$$

En définissant :

(II.14) $$u_A = th^{-1}(p_A)$$
$$u_B = th^{-1}(p_B)$$

les équations de Weiss donnent :

(II.15) $$\frac{u_A}{u_B} = \frac{-\frac{1}{2}\beta\omega_A^{\pi}}{-\frac{1}{2}\beta\omega_B^{\pi}} = \frac{\Delta + \frac{1}{2}A(k_0)(p_A - p_B)}{\Delta - \frac{1}{2}A(k_0)(p_A - p_B)}$$

d'où l'on détermine la fréquence Δ :

(II.16) $$\Delta = \frac{1}{2}A(\vec{k}_0)(p_A - p_B)\frac{(u_A + u_B)}{(u_A - u_B)}$$

qui est positive d'après le choix $p_A \geq p \geq 0$.

On peut inverser les équations (II.12) et (II.16) et obtenir p_A et p_B en fonction de Δ et p. La fig. (II.5) montre un exemple de la variation isentropique des polarisations des sous réseaux en fonction du champ effectif extérieur.

iii) Avec la forme (II.1) pour les fréquences de Weiss, on peut calculer l'énergie (II.4) de l'état antiférromagnétique :

(II.17) $$E_{AF} = \frac{1}{4}N\Delta(p_A + p_B) + \frac{1}{8}N(\omega_A p_A + \omega_B p_B)$$
$$= \frac{1}{4}N\Delta(p_A + p_B) + \frac{1}{16}NA(k_0)(p_A - p_B)^2$$

On compare maintenant les variations d'énergie des deux phases pour une augmentation isentropique $d\Delta$ de la fréquence extérieure.

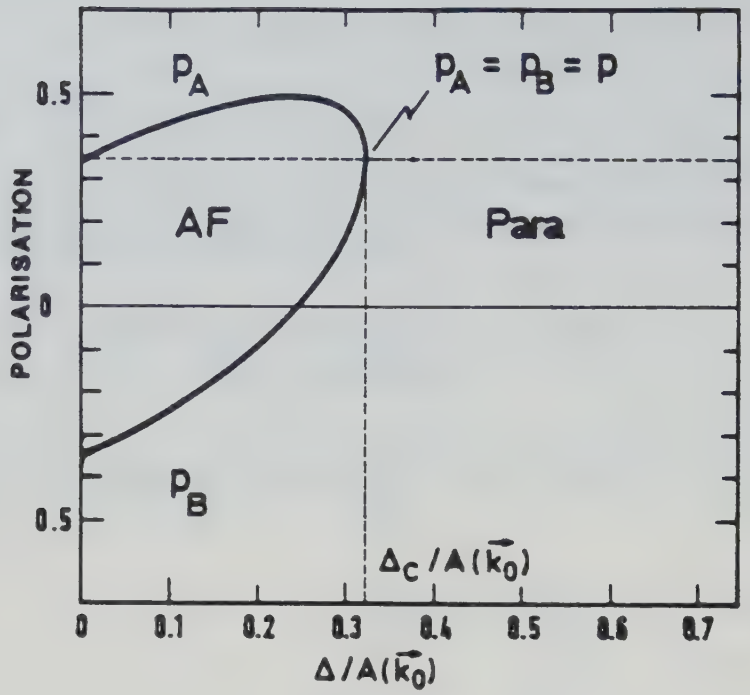


Figure II.5

Variation isentropique de la polarisation des sous-réseaux en fonction du champ effectif pour un antiferromagnétique dans l'approximation de Weiss. L'entropie correspond à une polarisation initiale p = .35 *(d'après Abragam et Goldman*[28]*).*

De (II.11) et (II.17) il vient :

$$dE_{para} = \frac{1}{2} N p \, d\Delta$$

(II.18)
$$dE_{AF} = \frac{1}{4} N (p_A + p_B) \, d\Delta + \frac{1}{4} N \left\{ \Delta (dp_A + dp_B) + \frac{1}{2} A(\vec{k}_0)(p_A - p_B)(dp_A - dp_B) \right\}$$

où, d'après (II.12), dp_A et dp_B sont reliés par :

(II.19)
$$ds = 0 = \frac{ds(p_A)}{dp_A} dp_A + \frac{ds(p_B)}{dp_B} dp_B$$
$$= -u_A \, dp_A - u_B \, dp_B$$

En remplaçant (II.16) et (II.19) dans (II.18) il vient

$$dE_{AF} = \frac{1}{4} N (p_A + p_B)\, d\Delta$$

car le terme du aux variations isentropiques du couple (p_A, p_B) s'annule exactement. D'après la condition (II.13), on aura donc

$$0 \leq \frac{dE_{AF}}{d\Delta} < \frac{dE_{para}}{d\Delta}$$

Pourvu qu'à polarisation p constante, p_A et p_B soient des fonctions uniformes de Δ (comme sur la fig. II.5), $E_{AF}(\Delta)$ et $E_{para}(\Delta)$ seront des fonctions bien définies de Δ, qui, d'après (II.20) ne pourront être égales que pour une seule valeur de Δ. Une simple inspection des équations (II.11) et (II.17) montre qu'il s'agit de la valeur Δ_c pour laquelle $p_A = p_B = p$.

En faisant tendre p_A vers p_B dans l'équation (II.16), il vient :

$$\Delta_c(p) = \frac{1}{2} A(\vec{k}_o) \frac{dp}{du} 2u = A(\vec{k}_o)(1-p^2)\, th^{-1}(p) \qquad (II.21)$$

Comme d'autre part :

$$\left[E_{AF}(0) = \frac{1}{4} N A(\vec{k}_o)\, p^2\right] > \left[E_{para}(0) = 0\right]$$

car $A(\vec{k}_o) > 0$, on aura

$$E_{AF}(\Delta) \geqslant E_{para}(\Delta) \quad \text{pour} \quad 0 \leq \Delta \leqslant \Delta_c \qquad (II.22)$$

où l'égalité n'est valable que pour $\Delta = \Delta_c$.

La température étant négative, c'est la phase antiférromagnétique (qui à l'énergie la plus élevée) qui sera stable pour $0 \leq \Delta \leq \Delta_c$. La transition à Δ_c sera du second ordre, puisque juste en dessous de Δ_c, p_A et p_B sont infiniment proches de p, et le système transite vers l'état paramagnétique sans discontinuité.

Pour établir ce résultat, on a supposé que p_A et p_B déduits en inversant (II.12) et (II.16) sont des fonctions uniformes de Δ. En fait, on peut montrer[1] que ceci n'est valable que pour

$$2p\, th^{-1} p \leq 1 \quad \text{ou} \quad p \leq 0{,}647$$

qui est la valeur pour laquelle $\Delta_c(p)$ est maximum. Au-dessus de cette valeur, ce modèle simple prédit une transition du premier ordre entre l'état paramagnétique (où tous les spins ont la même polarisation p), et un état antiférromagnétique avec $p_A \neq p_B \neq p$.

En définitive, dans le cadre de cette approche, où l'on essaye des structures pour lesquelles le système est tout entier de la même nature (soit paramagnétique, soit antiferromagnétique) c'est l'état antiferromagnétique qui est stable en-dessous d'un certain champ critique.

Cependant, ce choix des structures d'essai risque d'être un peu simpliste ; pour le voir, nous rappelerons le cas analogue du magnétisme électronique.

b) La coexistence de phases :

① La phase "spin-flop" en magnétisme électronique : Considérons un antiferromagnétique électronique de Heisenberg. Dans ce cas, les interactions sont isotropes et à courte portée. Considérons en plus une faible anisotropie le long de l'axe Oz, et appliquons le champ extérieur $\vec{H}_o$ parallèlement à cet axe.

En champ nul, la phase stable à basse température est la phase antiferromagnétique longitudinale (c'est à dire celle où les polarisations des sous réseaux sont le long de l'axe Oz). Si on tourne de 90° cette structure, de façon à ammener les polarisations dans le plan xy, l'énergie de Heisenberg ne change pas, mais on perd la faible énergie d'anisotropie ; ainsi, en champ nul, la phase transversale est moins stable. Cependant, contrairement à la structure longitudinale, cette phase présente une forte susceptibilité à un champ parallèle à l'axe d'anisotropie. Si nous augmentons le champ extérieur $\vec{H}_o$, cette phase transversale deviendra donc, à partir d'un certain champ H_1^c , la phase stable car elle acquiert une énergie Zeeman plus grande que la phase longitudinale. Le système subit une transition du premier ordre vers une phase où les spins sont alignés le long du *champ local total* (champ interne plus champ appliqué) qu'ils voient ; c'est une structure "en parapluie", appelée phase "spin-flop".

Si on augmente encore le champ extérieur, l'angle entre les polarisations des sous réseaux diminue. Pour un certain champ H_2^c, le "parapluie" se "fermera" complètement, le système subit une transition du deuxième ordre

vers la phase paramagnétique. H_1^c et H_2^c sont bien sûr des fonctions de la température. Le diagramme de phase schématique champ-température du système apparaît sur la fig. (II.6). Il faut remarquer que le long de la courbe $H_1^c(T)$ les deux phases peuvent coexister et ce, dans des proportions quelconques. Ceci tient au caractère courte portée des interactions de Heisenberg (il n'y a pas d'interaction entre les deux phases).

Cet exemple tiré de la théorie du magnétisme électronique montre qu'il faut, en cherchant la phase stable en champ non nul, inclure dans les structures d'essai une phase de forte susceptibilité longitudinale et dont l'énergie d'intéraction spin-spin soit proche de celle de la structure stable en champ nul.

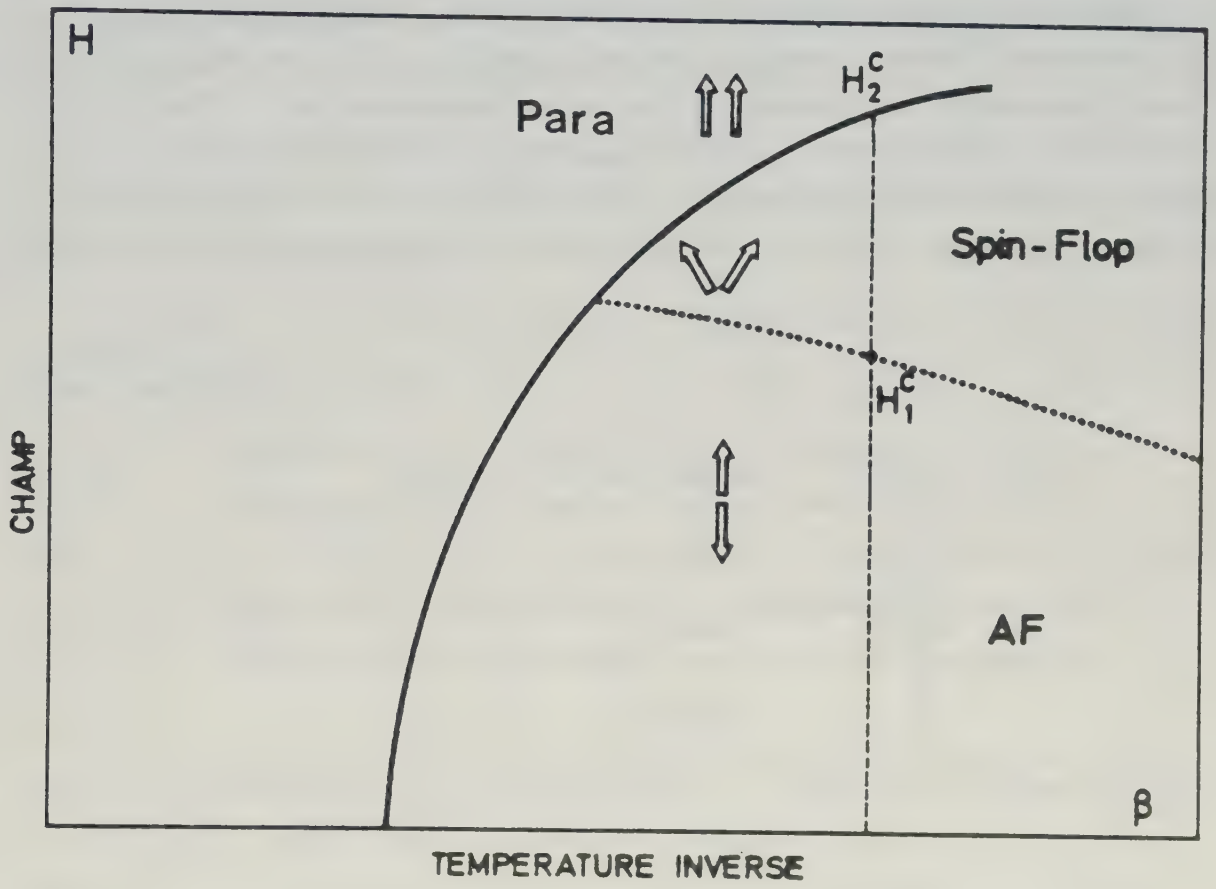


Figure II.6

Diagramme de phase champ-température schématique d'un antiferromagnétique électronique de Heisenberg. La ligne en pointillés correspond à une transition du 1^er ordre où les deux phases coexistent en des proportions quelconques

(2) La phase "mixte" en magnétisme nucléaire : Dans le cas des spins nucléaires soumis à des interactions dipolaires tronquées, on ne peut avoir de transition vers une phase "spin-flop" à cause de la grande anisotropie des interactions. Si dans le cas électronique, la rotation de 90° des polarisations des sous réseaux ne coûte que la petite énergie d'anisotropie, pour des interactions dipolaires tronqués ceci multiplierait l'énergie spin-spin par un facteur (-1/2).

La seule structure de forte susceptibilité longitudinale et ayant une énergie spin-spin proche de celle de la phase antiferromagnétique est dans notre cas, la structure IV ferromagnétique à domaines du Chapt. I.

Nous allons en conséquence considérer (dans l'esprit de la recherche des structures d'essai) une phase "mixte" composée de minces tranches para et antiférromagnétiques, perpendiculaires au champ extérieur. Ainsi, cette phase contient des domaines antiférromagnétiques du type III, et son caractère ferromagnétique à domaines (IV) se manifeste par une modulation de l'aimantation en traversant les frontières para-antiferromagnétiques (voir fig. II.7).

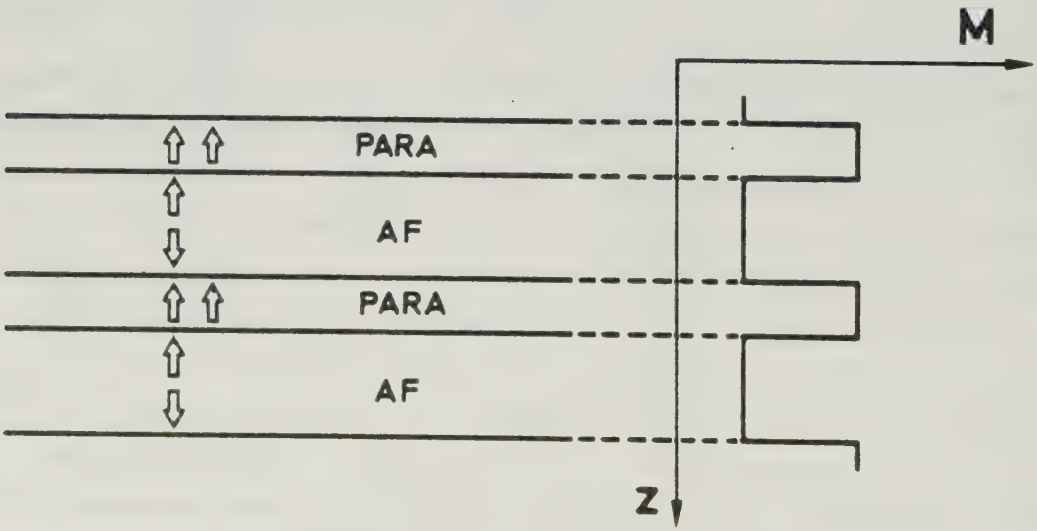


Figure II.7

Structure de la phase mixte.

Nous supposerons les domaines uniformément répartis sur tout l'échantillon. Pour calculer l'énergie de cette phase nous allons d'abord calculer la fréquence vue par un spin dans chaque type de domaine.

Soit x le volume relatif des domaines paramagnétiques et p_c leur polarisation. Le volume relatif des domaines antiférromagnétiques est (1-x) et les polarisations des sous-réseaux sont p_A et p_B. A différence du cas électronique discuté précédemment, les interactions entre les différents domaines contribuent à l'énergie du système. La façon la plus simple de mener à bien le calcul de la fréquence vue par un spin $\vec{I}_i$ déterminé est la suivante :

i) On considère d'abord la contribution des autres spins du même domaine. On obtient ainsi la fréquence dipolaire "interne".

ii) On traite ensuite le reste de l'échantillon comme s'il avait une polarisation homogène. On combine cette contribution avec la fréquence appliquée pour former la fréquence "externe".

Calculons par exemple la fréquence interne pour un spin dans une tranche antiferromagnétique et appartenant au sous réseau A . Elle est donnée par (éq. (II.1)).

$$\omega_{A\,int} = \frac{1}{2} A(\vec{k}_0)(p_A - p_B) + \frac{1}{2} A(0)(p_A + p_B) \qquad (II.23)$$

Comme maintenant il ne s'agit plus d'une sphère le deuxième terme du deuxième membre ne s'annule pas. D'après la magnétostatique classique, on aura pour une tranche fine perpendiculaire au champ :

$$A(0) = \frac{8\pi}{3} \frac{\gamma^2 \hbar}{2a^3} = q \qquad (II.24)$$

Quant à la fréquence dipolaire due aux spins à l'extérieur du domaine considéré, elle est proportionnelle à la polarisation moyenne

$$\bar{p} = x p_c + \frac{1}{2}(1-x)(p_A + p_B) \qquad (II.25)$$

La fréquence totale ω_A^T sera :

$$\omega_A^T = \Delta + \frac{1}{2} A(\vec{k}_0)(p_A - p_B) + \frac{1}{2} q (p_A + p_B) + r\bar{p} \qquad (II.26)$$

Pour connaître la valeur de r, on se place à $\Delta = 0$, et on suppose $p_C = p_A = p_B = \bar{p}$, c'est à dire une polarisation uniforme. Comme le champ dipolaire à l'intérieur d'une sphère uniformément aimantée est nul, on aura :

$$(\text{II}.27) \qquad 0 = (q + r)\,\bar{p} \quad \Rightarrow \quad r = -q$$

En définitive

$$(\text{II}.28) \qquad \omega_A^T = \Delta - xq\left[p_c - \tfrac{1}{2}(p_A + p_B)\right] + \tfrac{1}{2} A(k_0)(p_A - p_B)$$

En procédant de même pour les deux autres types de spin, on obtient :

$$(\text{II}.29) \quad \begin{cases} \omega_A^T = \Delta + \omega_A = \Delta - qx\left[p_c - \tfrac{1}{2}(p_A + p_B)\right] + \tfrac{1}{2} A(k_0)(p_A - p_B) \\ \omega_B^T = \Delta + \omega_B = \Delta - qx\left[p_c - \tfrac{1}{2}(p_A + p_B)\right] - \tfrac{1}{2} A(k_0)(p_A - p_B) \\ \omega_C^T = \Delta + \omega_C = \Delta + (1-x)q\left[p_c - \tfrac{1}{2}(p_A + p_B)\right] \end{cases}$$

On sépare les parties "internes et externes" de ces fréquences :

$$(\text{II}.30\,a) \quad \omega_{A\,int} = \tfrac{1}{2} q(p_A + p_B) + \tfrac{1}{2} A(k_0)(p_A - p_B)$$

$$(\text{II}.30\,b) \quad \omega_{B\,int} = \tfrac{1}{2} q(p_A + p_B) - \tfrac{1}{2} A(k_0)(p_A - p_B)$$

$$(\text{II}\,30\,d) \quad \omega_{C\,int} = q p_c$$

$$(\text{II}\,30.c) \quad \omega_{A\,ext} = \omega_{B\,ext} = \omega_{C\,ext} = \Delta - q\left[x p_c + \tfrac{1}{2}(1-x)(p_A + p_B)\right]$$

Avec ces fréquences on calcule l'énergie et l'entropie par spin dans le modèle du champ de Weiss :

$$(II.31)\qquad E/N = x\left[\tfrac{1}{2}\Delta p_C + \tfrac{1}{4} w_C p_C\right] + \tfrac{1}{2}(1-x)\left[\tfrac{1}{2}\Delta(p_A+p_B) + \tfrac{1}{4}(w_A p_A + w_B p_B)\right]$$

$$(II.32)\qquad S/N = x\, s(p_C) + \tfrac{1}{2}(1-x)\left\{s(p_A) + s(p_B)\right\}$$

Avec ces équations on établit les propriétés du système à β et Δ constants. On calcule les valeurs d'équilibre des quatres inconnues p_A, p_B, p_C et x, en imposant qu'elles maximisent $-\beta F = S - \beta E$:

$$(II.33)\qquad \frac{\partial(-\beta F)}{\partial p_\lambda} = 0 \qquad (\lambda = A, B, C)$$

$$\frac{\partial(-\beta F)}{\partial x} = 0$$

En résolvant numériquement ce système d'équations on établit le diagramme de phase du système dans le plan (β,Δ) [25] ; il est présenté schématiquement sur la figure (II.8).
Si ce diagramme de phases ressemble énormément à celui du cas électronique (voir fig. II.6), il existe une importante différence entre l'antiferromagnétisme nucléaire et électronique qui provient de la nature longue portée des interactions dipolaires.

La phase "mixte" présente les propriétés caractéristiques des transitions du premier ordre : à température constante, et quelque soit leur proportion relative, les deux phases coexistent avec des propriétés constantes dans un champ *externe donné* dans chaque phase. Cependant, contrairement au cas électronique, le champ externe dans un domaine donné *n'est pas* simplement le champ appliqué, à cause des contributions dipolaires à longue portée des spins à l'extérieur du domaine considéré. La contribution dipolaire au champ externe dépend du volume relatif des deux phases. Ainsi si nous changeons le paramètre x, nous devons également modifier le champ appliqué $-\Delta/\gamma$ pour que le champ "externe" total reste constant sur chacune des phases. A température

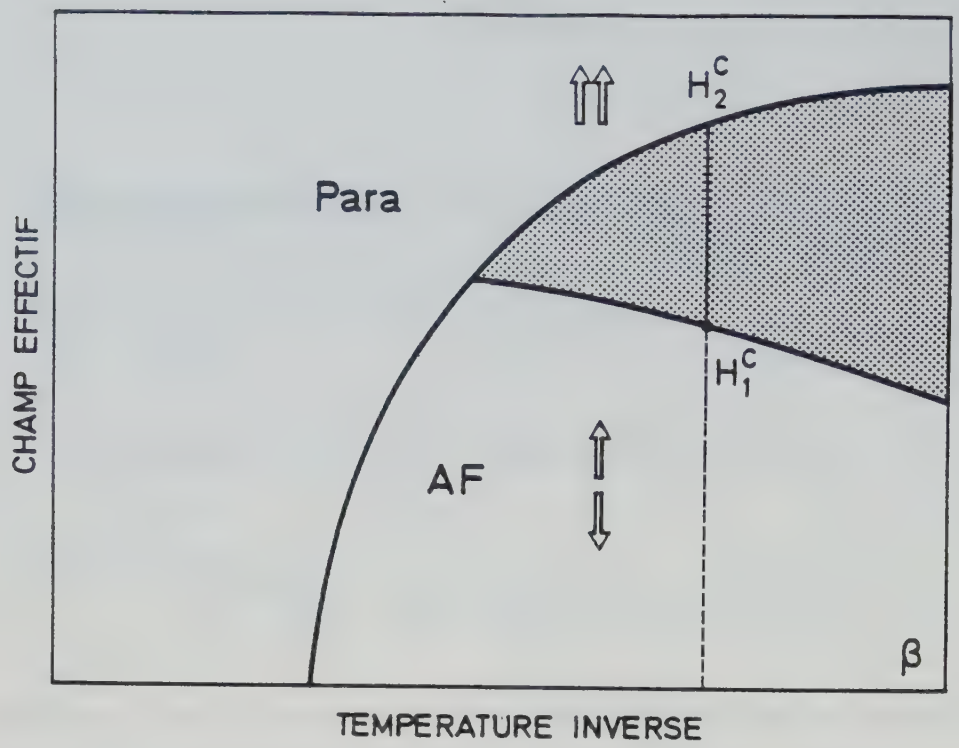


Figure II.8

Diagramme de phases champ-température schématique d'un antiferromagnétique dipolaire nucléaire. La zone achurée correspond à une région où les phases coexistent en des proportions bien déterminées.

constante, ce qui était un champ *unique* de transition dans un antiferromagnétique de Heisenberg, devient, pour un antiferromagnétique dipolaire nucléaire tout un intervalle de champs de transition $\left[H_1^c = -\frac{\Delta_1^c}{\gamma}\ ,\ H_2^c = -\frac{\Delta_2^c}{\gamma}\right]$. Dans cet intervalle les phases coexistent, mais à la différence du cas électronique, dans des proportions bien déterminées. Dans cette région les fréquences totales et les polarisations restent constantes dans chaque phase et x dépend linéairement de Δ (voir éq. II.30.c)

$$x(\Delta) = \frac{\Delta - \Delta_1^c}{\Delta_2^c - \Delta_1^c} \qquad (II.34)$$

Les fréquences critiques Δ_1^c et Δ_2^c correspondent respectivement à x = 0 et x = 1.

Lorsqu'à partir de la phase antiferromagnétique on augmente, à température constante, le champ effectif extérieur, apparaissent, au-dessus du champ critique H_1^c, des fines tranches paramagnétiques dans le système. Au fur et à mesure qu'on continue à augmenter le champ, ces domaines paramagnétiques croissent aux dépens des régions antiferromagnétiques. Le système devient

ainsi de façon continue entièrement paramagnétique au-dessus du deuxième champ critique H_2^c.

Il apparaîtra dans la section suivante que les expériences sont réalisées à entropie constante plutôt qu'à température constante. En ayant calculé les polarisations $p_A(\beta)$, $p_B(\beta)$, $p_C(\beta)$, les champs critiques $\Delta_1^C(\beta)$ et $\Delta_2^C(\beta)$ et le volume relatif $x(\beta,\Delta)$ donné par (II.34), il est possible de calculer l'entropie $S(\beta,\Delta)$ (II.32), et d'en extraire ensuite la température inverse $\beta(S,\Delta)$. Il devient alors possible d'exprimer toutes les quantités précédentes comme fonctions du champ Δ et de la polarisation initiale (qui est une fonction de la seule entropie). On établit ainsi le diagramme champ-polarisation du système. Il sera comparé aux résultats expérimentaux dans la section suivante.

Dans ces calculs on a utilisé les formes de Weiss (II.31) et (II.32) pour l'énergie et l'entropie du système. Il est possible de tenir compte (du moins de façon approchée) des corrélations à courte portée que la théorie de Weiss néglige complètement, en prenant pour l'énergie et l'entropie les formes calculées dans le modèle de la "trace restreinte", et de suivre pour le reste exactement le même procédé que précédemment. Le diagramme de phases ainsi calculé apparaîtra également dans la prochaine section.

c) Les résultats expérimentaux : Nous avons utilisé dans cette thèse une méthode très directe pour mesurer les champs critiques Δ_1^C et Δ_2^C. Elle est basée sur l'observation du signal d'absorption des spins de ^{43}Ca (isotope rare, d'abondance naturelle $1,3 \times 10^{-3}$) pour différentes valeurs du champ effectif des spins de ^{19}F au cours d'un passage rapide sur ces derniers.

L'élément essentiel est qu'un spin de ^{43}Ca voit un champ dipolaire interne* différent selon qu'il est dans un domaine paramagnétique ou antiferromagnétique. Pour calculer quantitativement les champs dipolaires vus par les spins de ^{43}Ca dans chaque type de domaine, à partir de ceux calculés pour les spins de ^{19}F(eq. II.29)il suffit de rappeler la méthode utilisée en magnétostatique classique pour calculer le champ dipolaire sur un spin donné. On distingue deux contributions à ce champ ; d'abord celle d'une petite sphère autour du spin considéré, que l'on évalue par une somme discrète. Ensuite, celle de la région extérieure à la sphère, que l'on traite comme un milieu continu. On voit alors que, en ce qui concerne les fréquences

*Ce champ interne est dû aux seuls spins de ^{19}F. Les spins de ^{43}Ca sont suffisamment dilués dans l'échantillon pourqu'on puisse négliger leurs interactions.

"externes" des éq. (II.30), c'est à dire celles dues aux domaines autres que celui qu'on considère, le calcul ne dépend pas du fait qu'on s'intéresse à un spin de ^{43}Ca plutôt qu'à un spin de ^{19}F, puisque dans les deux cas on considère un milieu continu. La différence apparait lorsqu'on calcule les fréquences "internes", c'est à dire celles dues aux spins au domaine considéré. Considérons donc un domaine plat et traçons autour du spin considéré une petite sphère (voir fig. II.9).

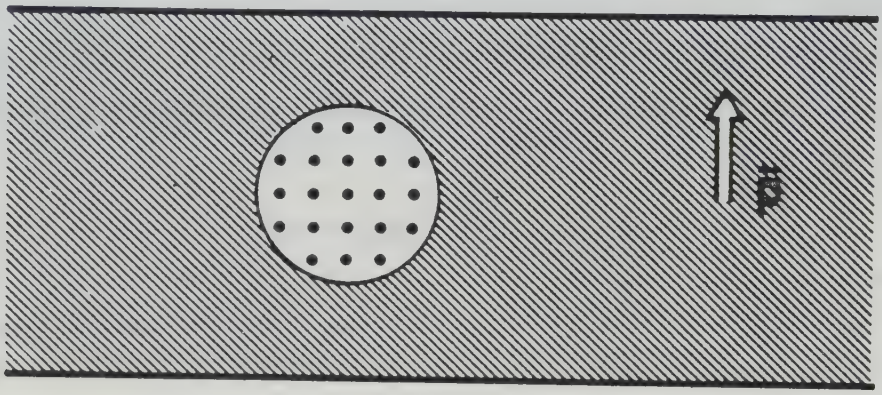


Figure II.9

On distingue deux régions lors du calcul de la fréquence de Weiss due aux spins à l'intérieur du domaine considéré.

On considère la partie extérieure à la sphère comme ayant une polarisation homogène moyenne $\bar{p}$. Elle produit donc sur le spin au centre de la sphère un champ δ donné par

(II.35) $$\delta = q\bar{p}$$

On reconnait immédiatement cette contribution aux fréquences internes ω_{int} (A,B,C (II.30) calculées pour les spins de fluors. Dans le cas d'un domaine paramagnétique c'est le facteur $q p_c$ et dans celui d'un domaine antiferromagnétique c'est le facteur $\frac{1}{2} q(p_A+p_B)$, des équations (II.30).

Les autres termes de ces équations correspondent à la contribution des spins à l'intérieur de la sphère, qui est calculée sous la forme d'une somme discrète. Cette somme est très difficile à calculer dans le cas général. Cependant, il est simple de montrer[26] que lorsque tous les spins ont la même polarisation et sont dans un environnement cubique, cette contribution au champ interne est nulle. C'est pourquoi dans les régions paramagnétiques la fréquence interne ne comporte que le terme $q p_c$. Par contre, dans la phase antiférromagnétique, les polarisations sont différentes dans chaque sous réseau, et pour un spin de fluor donné l'environnement magnétique ne sera plus exactement cubique. La somme discrète à l'intérieur de la sphère n'est plus nulle, mais vaut, d'après (II.30) :

$$\omega_{AF} = \frac{1}{2} A(\vec{k}_0)(p_A - p_B) \qquad (II.36)$$

Ceci montre que, l'énergie d'un antiferromagnétique dipolaire n'est due qu'aux plus proches voisins, bien que les interactions soient à longue portée.

En ce qui concerne les spins de ^{43}Ca, ils sont au centre des cubes formés par les ^{19}F. Dans une région paramagnétique la contribution de la sphère sera donc nulle sur un spin de ^{43}Ca. Le champ dipolaire vu par un spin de ^{43}Ca dans un domaine paramagnétique est donc identique à celui des spins de ^{19}F :

$$h_{para} = -\omega_c/\gamma_I$$
$$= -(1-x)(q/\gamma_I)\left[p_c - \tfrac{1}{2}(p_A + p_B)\right] \qquad (II.37)$$

Si on considère maintenant une structure antiferromagnétique, la contribution de la sphère au champ vu par le spin de ^{43}Ca n'est pas forcément nulle. Cependant, dans le cas précis qui nous intéresse, H_o // [100] et $T < 0$, la structure est composée de plans ferromagnétiques successifs (fig. I.1), et cette symmétrie particulière donne une contribution nulle de la sphère. Un spin de ^{43}Ca dans un domaine antiferromagnétique voit donc un champ dipolaire donné par :

$$h_{AF} = -(\omega_A - \omega_{AF})/\gamma_I$$
$$= x(q/\gamma_I)\left[p_c - \tfrac{1}{2}(p_A + p_B)\right] \qquad (II.37)$$

ce qui diffère du champ vu-par un spin de ^{19}F dans le même domaine (II.29) par le terme antiferromagnétique ω_{AF}.

Lorsque le système de spins de ^{19}F se trouve dans la phase "mixte", le signal d'absorption du ^{43}Ca se décompose donc en deux raies, dont les intensités sont proportionnelles aux volumes des phases para et antiferro. Par contre lorsque le système est entièrement para (ou antiferro) le signal de ^{43}Ca est une raie unique, non déplacée. La fig. (II.10) illustre cette situation.

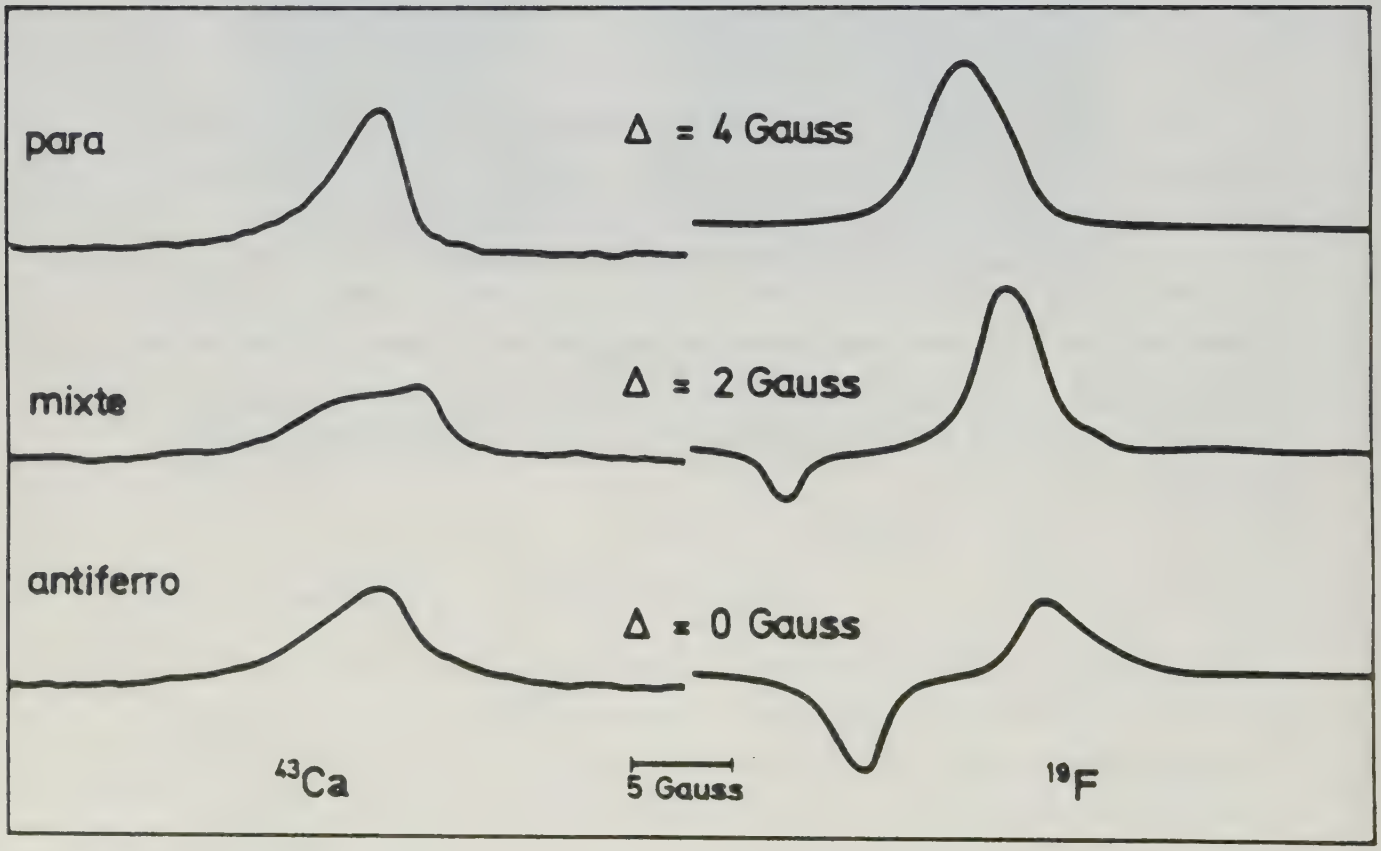


Figure II.10

Signaux d'absorption des spins de ^{43}Ca et ^{19}F pour différents champs effectifs au cour de la désaimantation avec T < 0 et H_o // [100].

a) Fluors dans état paramagnétique.

b) Fluors dans état mixte.

c) Fluors dans état antiferromagnétique.

Ainsi, lorsqu'on désaimante les spins de ^{19}F, on aura au départ, et tant que $\Delta > \Delta_2^C$ une raie de ^{43}Ca unique. Ensuite, à partir de Δ_2^C, il apparaîtra une deuxième raie (vers des champs plus faibles) correspondant à la naissance des domaines antiferromagnétiques. Au fur et à mesure que l'on continue la désaimantation cette raie croît aux dépens de la raie "paramagnétique", en même temps que son décalage en champ diminue. Remarquons que le "centre de masse" de la raie reste inchangé à la fréquence de Larmor car :

$$x h_{para} + (1-x) h_{AF} = 0 \qquad (II.39)$$

Enfin, en dessous de H_1^C, la raie "paramagnétique" disparait complètement.

On peut de cette façon établir le diagramme de phases champ-polarisation de cette structure antiferromagnétique particulière. On construit, pour différentes valeurs de la polarisation initiale p_i des spins de ^{19}F, la courbe de variation des surfaces relatives des pics de ^{43}Ca, ainsi que de leur déplacement par rapport à la fréquence de Larmor, en fonction du champ effectif sur les ^{19}F. La fig. (II.11) en est un exemple. On détermine les deux champs critiques par extrapolation ; ce sont les champs pour lesquels l'intensité d'une des raies s'annule. En général la polarisation p_F des spins de fluor après réaimantation est de 15 à 20% inférieure à la polarisation de départ p_i. Les pertes sont dues aux "non-adiabaticités" de l'ADRF elle-même[20], ainsi qu'à la relaxation spin-réseau de l'énergie dipolaire. On peut supposer que le champ H_1^C déterminé ci-dessus est associé à une polarisation "initiale" moyenne p,

$$p = \frac{1}{2}(p_i + p_f) \qquad (II.40)$$

Par contre pour H_2^C qui se situe au début de l'ADRF on peut supposer que les pertes sont moindres, et on lui associe une polarisation "initiale" p,

$$p = \frac{1}{3}(2p_i + p_f) \qquad (II.41)$$

On peut ainsi en principe établir tout le diagramme de phase. Cependant, pour déterminer les intensités relatives des deux pics, il faut que leur séparation $|h_{para} - h_{AF}|$ soit plus grande que leur largeur, ce qui limite le champ d'application de la méthode aux faibles entropies (c'est à dire aux fortes polarisations).

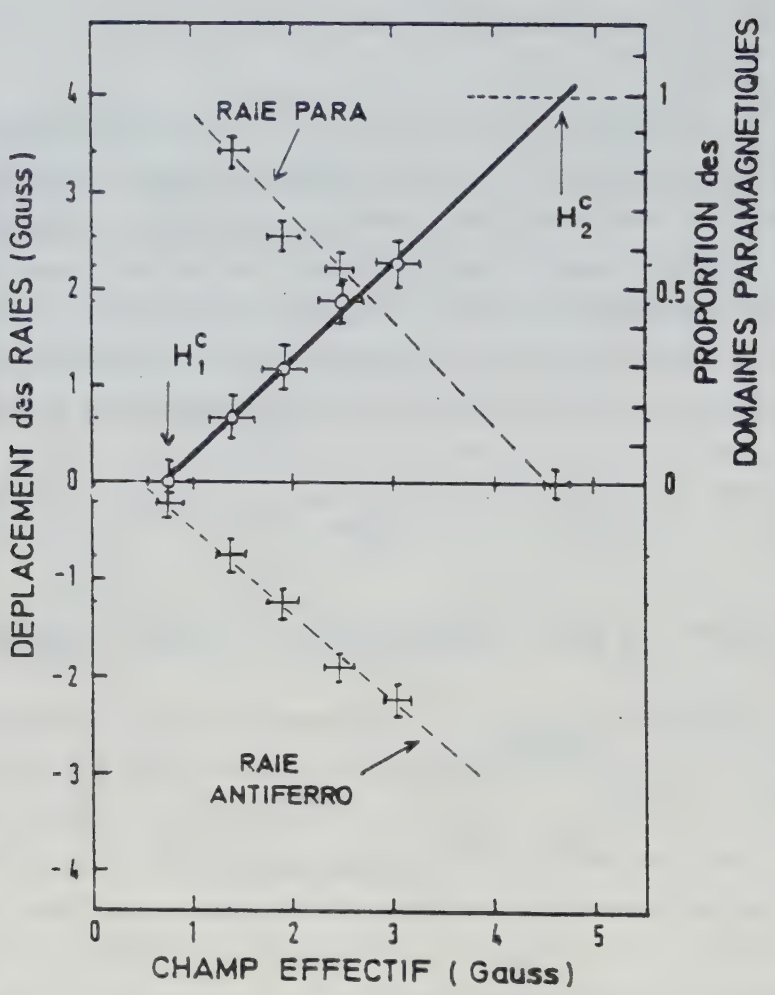


Figure II.11

Détermination des champs critiques H_1^c et H_2^c. Les points ⊢○⊣ indiquent la proportion relative des domaines paramagnétiques en fonction du champ effectif des ^{19}F. Les points ⊢I⊣ indiquent les déplacements des composantes para et antiférromagnétique par rapport à la position du signal de ^{43}Ca lorsque les ^{19}F sont complètement paramagnétiques.

Il faut signaler les deux difficultés majeures de la méthode ; d'abord, la brièveté du temps de relaxation de la structure ordonnée (~ 15 mn, pour l'échantillon utilisé que nous appelerons échantillon N°1). Ensuite et surtout, la faiblesse du signal de ^{43}Ca due au petit nombre de spins 3.10^{16} (la méthode d'observation de ces spins sera décrite dans le dernier chapitre).

Nos résultats expérimentaux sont présentés sur la fig. (II.12) avec les prévisions des modèles du champ de Weiss et de la trace restreinte. Nous complétons nos mesures, avec les résultats disponibles à faible polarisation[4] : ils furent obtenus en suivant la forme du signal de dispersion lors de l'ADRF, et ne donnent des indications que sur le champ de transition

supérieur H_2^c Cette méthode ne dit rien sur les propriétés, ni même sur l'existence de la phase mixte.

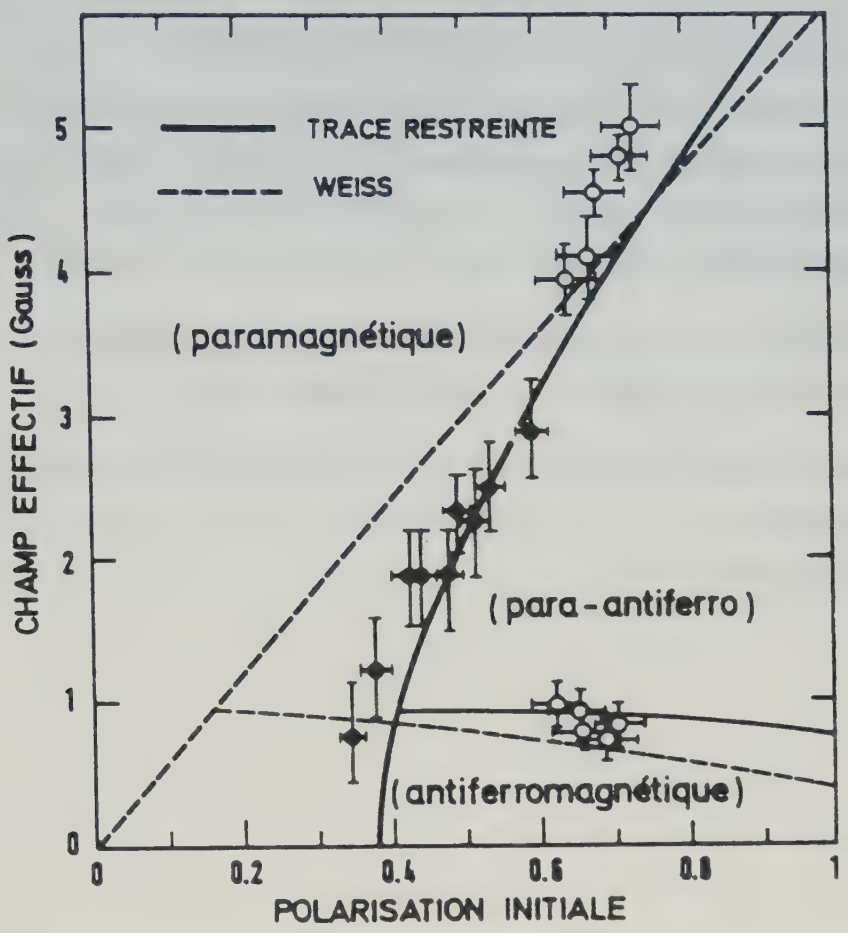


Figure II.12 : Diagramme de phases champ-polarisation initiale de l'antiferromagnétique III dans CaF_2.
- *Cercles pleins : champ de transition mesuré à partir du signal de passage rapide des spins de ^{19}F.*
- *Cercles blancs : champ de transition mesuré à partir du signal de résonance de ^{43}Ca.*
- *Courbe en pointillés ; approximation du champ de Weiss.*
- *Courbe en trait plein; approximation de la trace restreinte du 1^{er} ordre.*

Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prédictions du modèle de la "trace restreinte" au premier ordre, qui n'inclut aucun paramètre ajustable. Ils constituent une preuve nette de l'existence de la "phase mixte".

D) CONCLUSION

Nous avons dans ce chapitre abordé l'étude de l'ordre magnétique nucléaire dans CaF_2 avec H_o // [100] et $T < 0$.

L'état ordonné est dans ce cas *antiferromagnétique*.

Nous nous sommes intéressés à l'établissement de cet ordre en fonction du champ effectif appliqué sur les spins : en allant de l'état désordonné vers l'état ordonné (et l'inverse), le système passe par une configuration où coexistent des régions des deux types, en des proportions bien déterminées.

Nous avons établi le diagramme de phases du système grâce à l'utilisation de spins rares en tant que "sondes" magnétiques.

Nos résultats expérimentaux sont en bon accord quantitatif avec les prédictions du modèle de la "trace restreinte", qui est une amélioration du modèle de champ moyen local.

LA PHASE TRANSVERSALE TOURNANTE

CHAPITRE III

LA PHASE TRANSVERSALE TOURNANTE

A) INTRODUCTION

La méthode du champ de Weiss nous a permis de distinguer deux types d'arrangements ordonnés selon l'orientation des spins par rapport au champ magnétique extérieur ; structures longitudinales et transversales. (Chapt. I, Section C.a). Dans une structure longitudinale les spins sont polarisés parallèlement au champ extérieur (direction Oz), et le facteur de Weiss (I.30) est $\lambda = +2A(k_o)$. Dans une structure transversale les spins sont polarisés dans le plan perpendiculaire au champ (plan Oxy) et le facteur de Weiss est $\lambda = -A(k'_\theta)$ (voir éq. I.36).

Toutes ces structures sont stables dans le référentiel tournant. Lorsqu'on repasse dans le référentiel du laboratoire rien ne change pour les structures longitudinales. Par contre, les structures transversales y apparaissent en rotation à la fréquence de Larmor autour du champ extérieur. On a ainsi des ensembles de spins nucléaires en forte intéraction dipolaire, dont l'état stationnaire ordonné, déterminé par ces intéractions, se manifeste par une précession cohérente pendant des temps macroscopiques. En effet, cette précession ne disparaîtra que lorsque le système transitera vers l'état paramagnétique (à cause de la relaxation de l'énergie dipolaire vers le réseau) et dans nos conditions expérimentales, (CaF_2, $T > 0$, H_o // [111], réseau

à 270 m°K, H_o = 27 k Gauss), le temps de relaxation est de l'ordre de la dizaine de minutes.

Toutes les études réalisées jusqu'ici par l'équipe de Saclay concernaient des structures du type longitudinal, comme par exemple la structure antiferromagnétique du chapitre précédent. L'équipe de W. Th. Wenckebach ou Kamerlingh Onnes Laboratorium (Hollande) est la première à avoir étudié expérimentalement un cas où l'on attend une structure transversale[27], sans toutefois avoir pu mettre en évidence directement ce caractère.

Nous présentons dans ce chapitre la première preuve expérimentale directe de l'existence d'un ordre transversal. Le système est encore une fois le CaF_2 avec cette fois-ci H_o // [111] et T > 0.

B) LA NATURE DE LA PHASE ORDONNEE EN CHAMP NUL

a) Les prédictions du modèle de Weiss : Lorsqu'on résoud les équations de Weiss (I.36) dans le cas particulier d'un échantillon sphérique de CaF_2 avec H_o // [111] et T > 0 on trouve un état fondamental dégénéré. Une infinité d'arrangements des spins ont, dans le cadre de cette approximation, la même énergie dipolaire (I.33). Il s'agit de structures longitudinales aussi bien que transversales.

1. - Structures longitudinales

Ce sont des structures ferromagnétiques à domaines. La forme des domaines n'est pas déterminé de façon unique dans ce cas. Tout ce qu'il faut c'est que la dimension dans la direction du champ soit beaucoup plus grande qu'au moins l'une des dimensions transversales. Les domaines peuvent donc être des fines tranches parallèles au champ extérieur ou bien des longs filaments le long de cette direction. L'orientation des tranches autour du champ n'est pas fixée, de même que la forme de la section transversale des filaments. Ces structures étant longitudinales, les spins sont polarisés dans la direction de grande dimension des domaines (voir fig. III-1).

Le coefficient de Weiss est dans ce cas, d'après (I.39)

$$\lambda_{\text{I}} = 2A(k_o) = 2A(k)_{min} = -\frac{8\pi}{3}\frac{\gamma_e^2\hbar}{2a^3} \qquad (\text{III}.1)$$

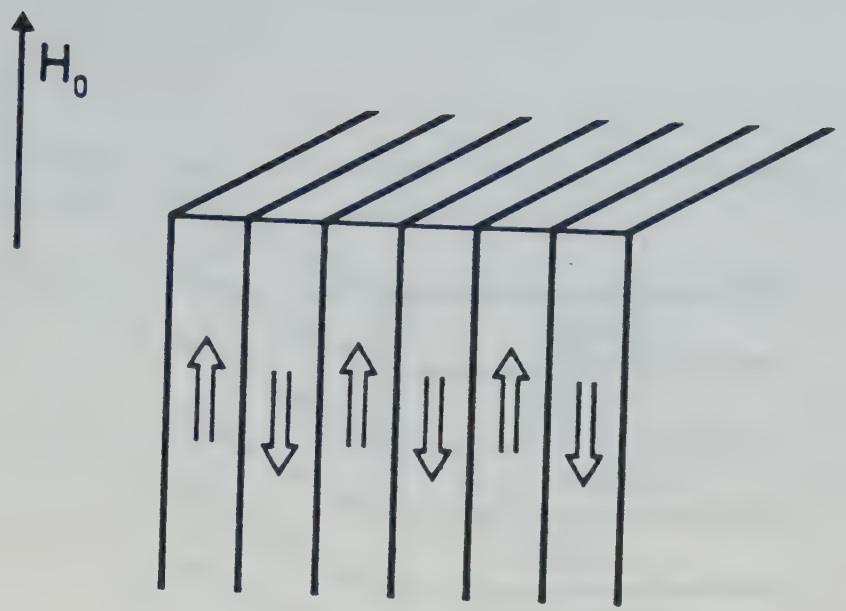


Figure III.1

Structure ferrosandwich longitudinale

2. - *Structures transversales*

Il s'agit également dans ce cas de structures ferromagnétiques à domaines sous la forme de fines tranches perpendiculaires au champ extérieur. Les spins sont polarisés dans le plan des domaines, mais toutes les orientations dans ce plan sont permises. C'est à dire que la phase des spins n'est pas déterminée en passant d'un domaine au suivant. La seule condition sur les phases est que leur moyenne sur l'échantillon soit nulle puisque le système est *désaimanté* (c'est à dire que son aimantation globale est nulle). On peut ainsi construire une infinité de solutions transversales en jouant sur la phase de la polarisation transversale. Deux cas limites sont à remarquer :

i) Les spins sont tous polarisés le long de la même direction dans le plan des domaines. La phase change donc de 180° lorsqu'on change de domaine (voir fig. III.2). On appelera ce cas dans la suite, la structure ferromagnétique transversale (FT).

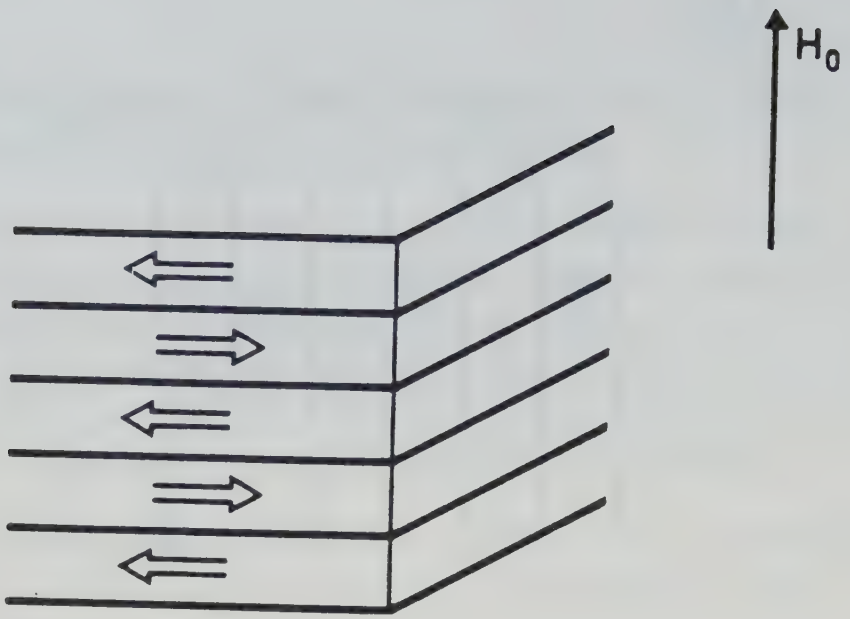


Figure III.2

Structure ferrosandwich transversale (FT)

ii) La phase de la polarisation varie de façon continue le long de la direction du champ extérieur. On a dans ce cas une structure hélicoïdale (voir fig. III.3). Le pas de l'hélice n'est pas fixé. La seule condition est qu'il soit grand par rapport à la distance interatomique (k_0 a $\ll$ 1). Une structure hélicoïdale peut être construite pour chaque vecteur d'onde $\vec{k}_0$ en prenant :

$$I_x(\vec{k}_0) = I_x(-\vec{k}_0) \qquad \text{réel}$$

et

$$I_y(\vec{k}_0) = -I_y(-k_0) = i\, I_x(\vec{k}_0)$$

d'où on tire par transformation de Fourier, les variations spatiales des polarisations :

$$\langle I_x \rangle = \frac{1}{2} p \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_i) \qquad (I.2)$$

$$\langle I_y \rangle = \frac{1}{2} p \sin(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_i)$$

Lorsqu'on se déplace dans la direction de $\vec{k}_0$ ($// \vec{H}_0$) l'aimantation tourne dans le plan perpendiculaire au champ extérieur.

Rappelons que la seule condition sur k_0 est que $k_0 \ll \frac{\pi}{a}$

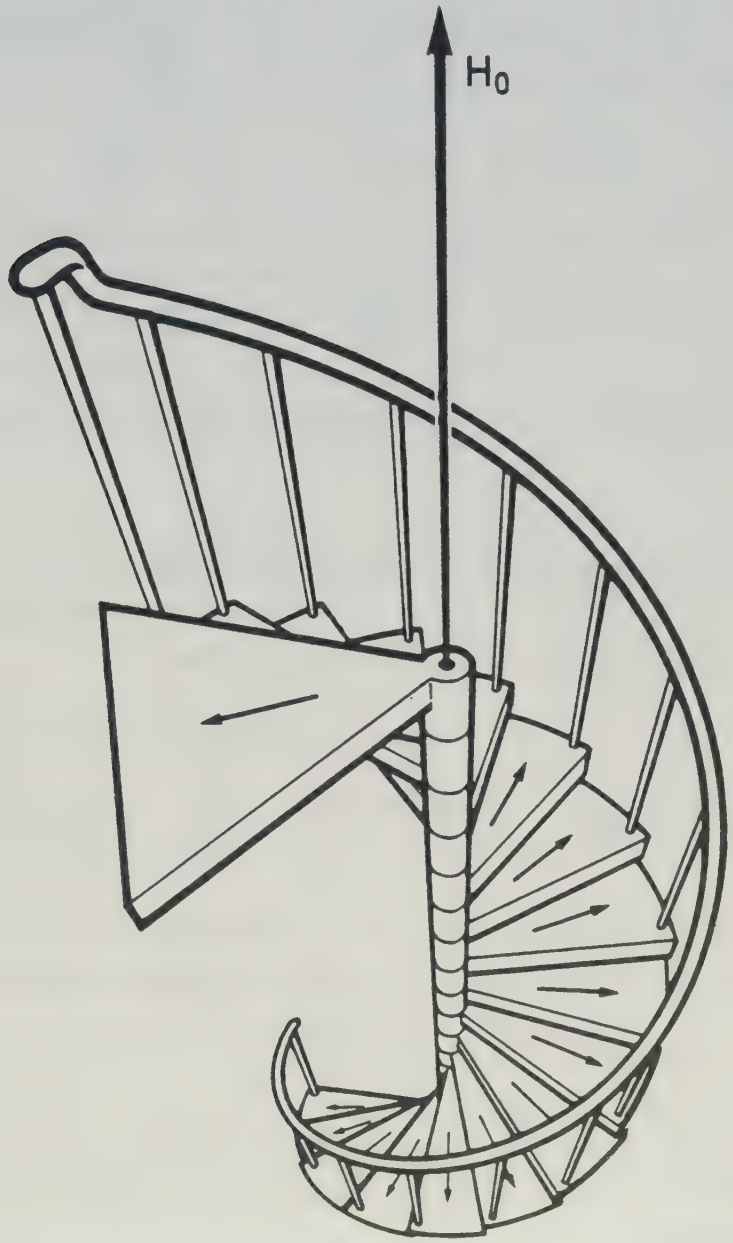


Figure III.3

Structure hélimagnétique transverse

Dans le cas de ces structures transversales, le coefficient de Weiss est donné par :

$$(III.4) \qquad \lambda_I = -A(k_0) = -A(k)_{max} = -\frac{8\pi}{3}\frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3}$$

D'après (I.33) on voit bien qu'à polarisation (entropie) égale, toutes ces structures (1 et 2) auront la même énergie, dans le cadre de l'approximation de Weiss, c'est à dire :

$$(III.5) \qquad E_w = \frac{1}{8}\lambda_I p^2 = -\frac{\pi}{3}\frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3}$$

Le champ vu par chaque spin, c'est à dire le champ de Weiss est

$$(III.6) \qquad |H_w| = \frac{|\omega_w|}{\gamma_I} = \frac{1}{\gamma_I} q p$$

avec

$$(III.7) \qquad q = \frac{4\pi}{3} \times \frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3} = \frac{A(k_0)}{2}$$

b) Les prédictions du modèle de la trace restreinte : On peut étudier la stabilité relative des structures longitudinales et transversales dans l'approximation de la trace restreinte (voir Annexe I).

L'énergie libre F s'écrit dans cette approximation sous la forme

$$(III.8) \qquad -\beta F = -\beta F_w - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\beta^{m+1}}{m+1} K_m(p)$$

Le premier terme du second membre sera le même pour les deux types de structure puisqu'ils sont dégénérés à l'approximation du champ de Weiss. C'est le deuxième terme, qui représente les effets de la partie courte portée des interactions, qui favorisera un type de structure sur l'autre.

Si on limite le développement au deuxième ordre en température inverse, l'équation (III.8) s'écrit, respectivement, pour la phase transversale et la phase longitudinale :

$$(III.9) \qquad -\beta F_T = S_{WI} + \beta^2 \frac{\pi}{3} p^2 \alpha + \frac{\beta^2 D_T'^2}{8} \left\{ 1 + \frac{p^2}{3} + \frac{p^4}{6} \right\}$$

$$(III.10) \qquad -\beta F_L = S_{WI} + \beta \frac{\pi}{3} p^2 \alpha + \frac{\beta^2 D_L'^2}{8} \left\{ 1 - \frac{5}{3} p^2 + \frac{2}{3} p^4 \right\}$$

où

$$S_W = \ln 2 - \frac{1}{2} \left\{ (1+p) \ln (1+p) + (1-p) \ln (1-p) \right\}$$

est l'entropie de Weiss, et

$$(III.11) \qquad \alpha = \frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3} = 2,64 \text{ kHz}$$

$$D_L' = 1,31 \, \alpha$$

Pour une température donnée on ne peut pas comparer directement les expressions (III.9), (III.10) car les polarisations d'équilibre sont en général différentes dans les deux cas. On commence d'abord par déterminer ces polarisations d'équilibre, en imposant qu'elles maximisent -βF dans chaque situation

$$(III.12.a) \qquad \frac{\partial(-\beta F_T)}{\partial p} = 0 \implies p_T(\beta)$$

$$(III.12.b) \qquad \frac{\partial(-\beta F_L)}{\partial p} = 0 \implies p_L(\beta)$$

Les polarisations ainsi calculées sont présentées en fonction de la température inverse sur la fig. (III.4). Avec ces résultats on peut maintenant comparer les énergies libres en fonction de la température inverse. Comme T > 0, le critère de stabilité est de rendre (-βF) maximum. Dans l'approximation de la trace restreinte il apparaît que *la phase transversale est favorisé à toute température* (en champ effectif nul).

Toutefois, nous allons laisser aux expériences le soin d'indiquer s'il existe ou non une levée de dégénérescence de l'état fondamental du système.

c) Quelques faits expérimentaux :

1) Une preuve d'ordre : On peut montrer[28], dans l'approximation du champ de Weiss, que pour toutes ces structures (transversales et

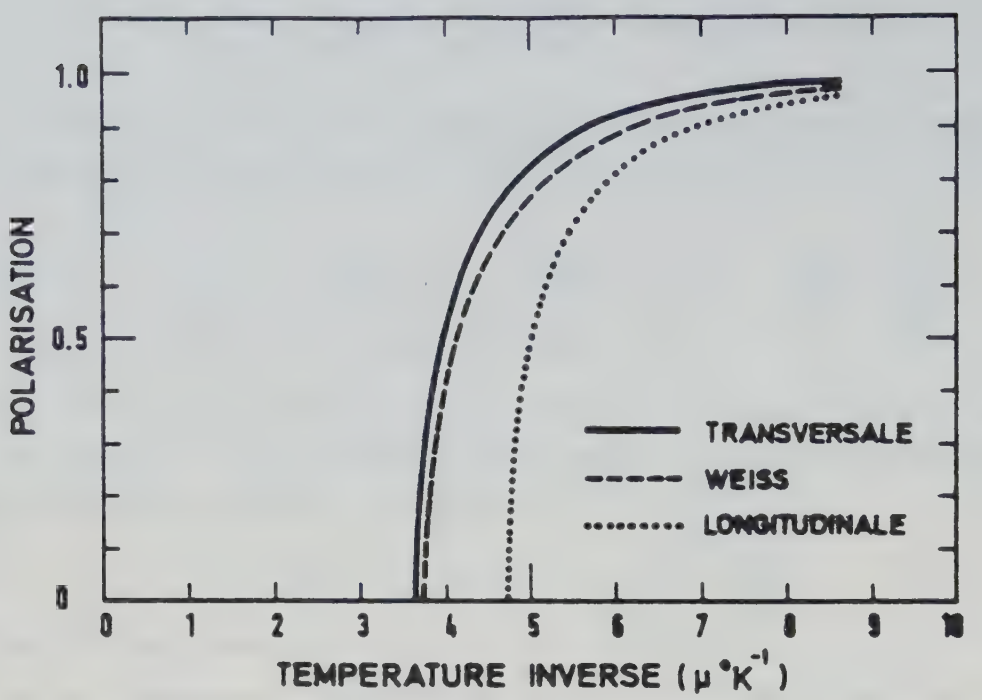


Figure III.4

Polarisation en fonction de la température inverse pour les phases longitudinales et transversales. Le modèle de champ local de Weiss donne le même résultat pour les deux structures. Le modèle de la trace restreinte favorise la phase transversale.

et longitudinales) la suceptibilité transversale $\chi_\perp$ est indépendante de la température, tout comme pour la structure antif rromagnétique du Chapitre II. Sa valeur, dans le modèle de Weiss,

$$\chi_{\perp trans} = \chi_{\perp long} = 1/q = 0{,}362 \text{ Gauss}^{-1} \qquad (III.13)$$

est indépendante du caractère transversal ou longitudinal de la structure. On voit donc que l'observation d'un plateau de $\chi_\perp$ en fonction de l'énergie dipolaire (fig. III.5), indique bien l'existence d'un état ordonné, mais ne peut en déterminer la nature exacte.

2) Un indice expérimental en faveur des structures transversales :
A nouveau, ce sont les spins rares de ^{43}Ca qui fournissent les renseignements les plus parlants sur l'état du système ordonné de spins de ^{19}F.

Considérons l'ensemble de spins de $^{43}Ca(\vec{S})$ au sein d'une mer de spins de $^{19}F(\vec{I})$, dans un champ extérieur $\vec{H}_o$. Les spins de ^{43}Ca étant fortement dilués (.13% d'abondance naturelle) nous négligeons complètement leurs

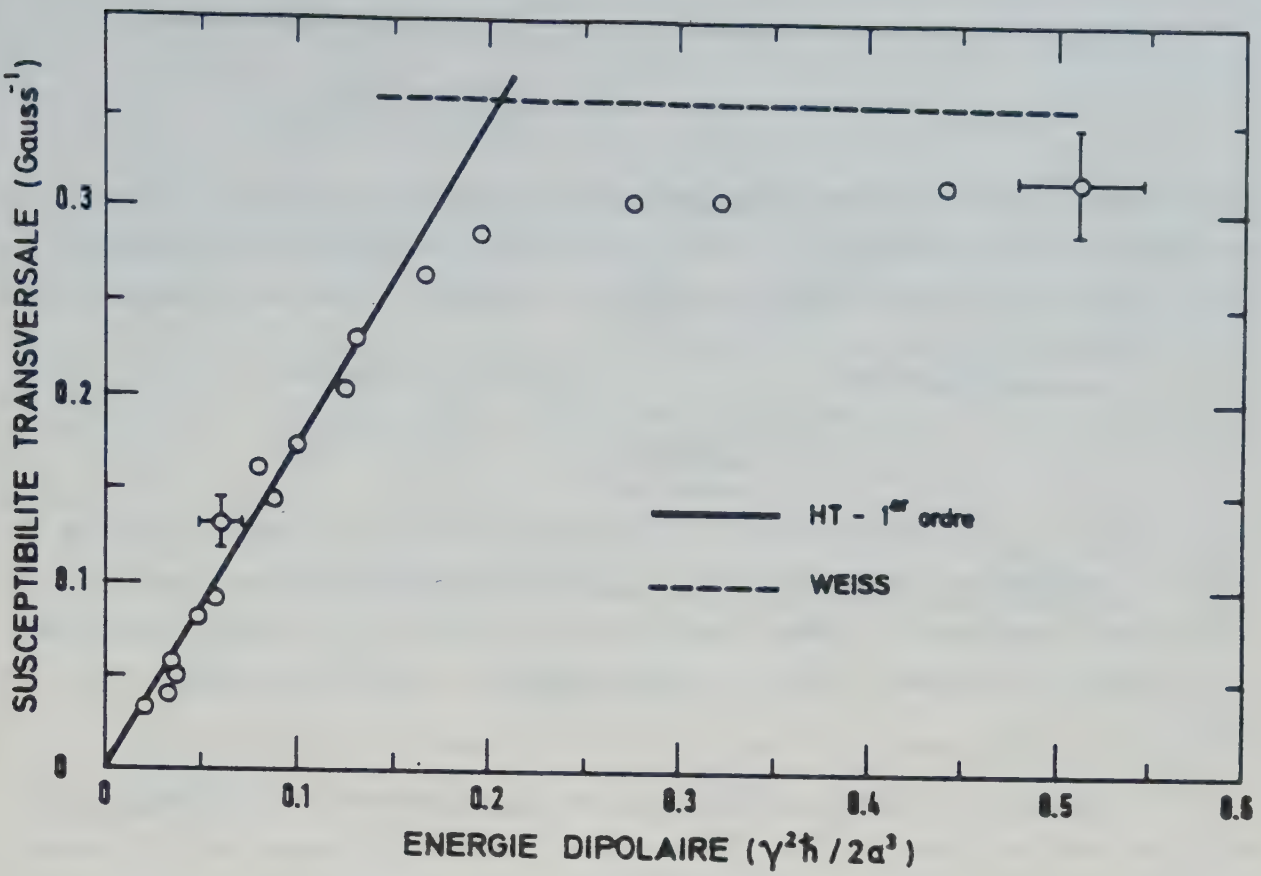


Figure III.5

Susceptibilité transversale $\chi_\perp$ (en gauss^{-1}) en fonction de l'énergie dipolaire par spin E_D (en $\gamma^2\hbar/2a^3$) pour T > 0 et H_o // [111].

interactions. L'hamiltonien du système complet s'écrit

$$\mathcal{H} = \omega_I I_z + \mathcal{H}'_{II} + \omega_S S_z + \sum_{i,\mu} B_{i\mu} I_z^i S_z^\mu \qquad (III.14)$$

où ω_I et ω_S sont respectivement les fréquences de Larmor des spins $\vec{I}$ et $\vec{S}$ dans le champ extérieur $\vec{H}_o$. Le terme $\mathcal{H}'_{II}$ est exactement l'hamiltonien dipolaire tronqué des spins $\vec{I}$ (I.10) ; nous utilisons ici cette notation pour bien montrer que ce terme ne contient que les interactions entre les spins de ^{19}F. Le dernier terme de (III.14) représente les interactions entre spins de ^{43}Ca et ^{19}F ; bien qu'elles soient de nature dipolaire magnétique nous n'en avons retenu que la partie qui commute avec les deux termes Zeeman qui sont beaucoup plus grands ($B_{i\mu} \sim .1$ kHz pour des premiers voisins, à comparer aux fréquences de Larmor qui sont de l'ordre de plusieurs MHz au moins). C'est ce dernier terme qui est responsable de l'élargissement du signal de résonance des spins de ^{43}Ca*.. On voit immédiatement que la largeur du signal de ^{43}Ca ne sera sensible qu'aux seules composantes longitudinales I_z^i des spins de ^{19}F. Le signal de ^{43}Ca s'élargira en présence d'inhomogeneités de l'aimantation longitudinale $\langle I_z^i \rangle$ des spins $\vec{I}$.

---

*Nous négligeons ici la présence des impuretés paramagnétiques.

Par exemple, dans une phase paramagnétique, où tous les spins de ^{19}F sont polarisés de façon identique, c'est à dire où il n'existe pas d'inhomogéneité longitudinale dans leur aimantation, le dernier terme de l'hamiltonien (III.14) peut s'écrire :

$$(III.15) \qquad K = \sum_{\mu} \left(\sum_{i} B_{i\mu} I_z^i \right) S_z^{\mu} = \sum_{\mu} B_{\mu} S_z^{\mu}$$

où $B_\mu = \Sigma_i \; B_{i\mu} \; I_z^i = B$ est en fait indépendant de μ, car tous les spins de ^{43}Ca ont exactement le même entourage. C'est à dire que tous les spins de ^{43}Ca voient exactement le même champ dipolaire interne B_μ, ce qui donne lieu à un signal de résonance étroit et éventuellement décalé par rapport à ω_S si $B \neq 0$.

Considérons au contraire une phase où existent des fortes inhomogéneités de I_z^i au sein de l'échantillon. Dans ce cas, différents noyaux de ^{43}Ca veront des spins de ^{19}F autour d'eux dans différentes configurations et on aura une distribution des B_μ, d'où un signal de résonance élargi. Un ferromagnétique longitudinal à domaines est bien sûr un cas extrême où apparaissent des discontinuités de I_z^i aux parois. On a deux types de ^{43}Ca, selon le domaine où ils se trouvent, qui voient des champs dipolaires B_μ opposés ; ainsi, pour la structure IV (voir fig. III.6) le signal de ^{43}Ca est dédoublé.

Enfin, comme dans une structure transversale $I_z^i = 0$, le signal de ^{43}Ca doit être étroit.

On a ainsi un moyen direct pour discerner entre les structures transversales et longitudinales. La fig. (III.7) montre les signaux de RMN des spins de ^{19}F et ^{43}Ca pour différents champs effectifs au cours d'une ADRF à $T > 0$ avec $H_o \; // \; [111]$. Pour des champs effectifs $h \cong 2$ Gauss le signal de ^{43}Ca est élargi par rapport à celui de la phase paramagnétique, et présente l'ébauche de deux composantes distinctes. Ensuite, en champ effectif nul la raie de ^{43}Ca redevient étroite, ce qui signifie que les inhomogéneités de l'aimantation longitudinale des spins ordonnés, ont tendance à disparaître. La fig. (III.8) montre la variation de la largeur du signal de RMN des spins de ^{43}Ca, en fonction du champ effectif vu par les spins de ^{19}F.

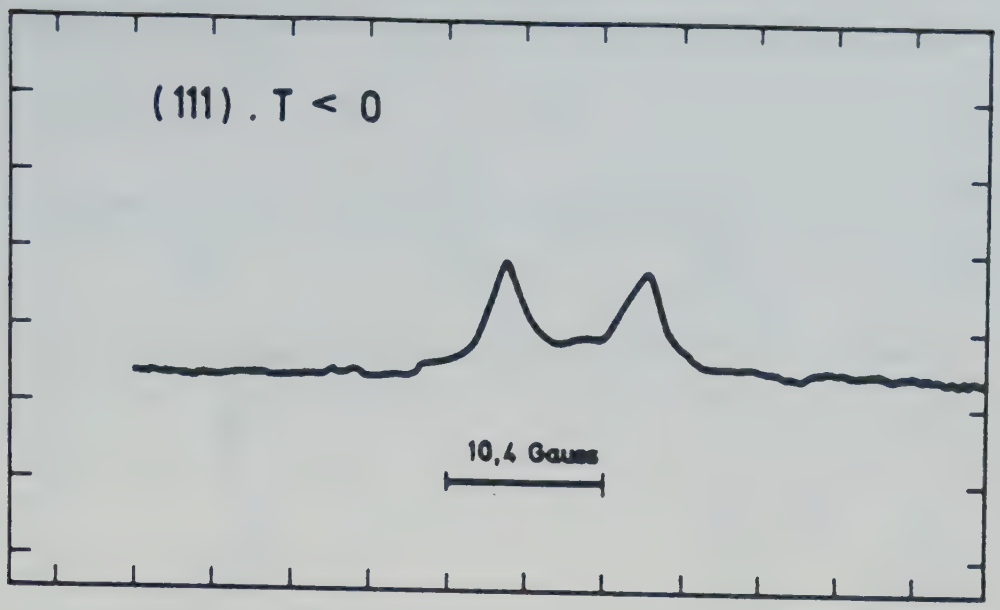


Figure III.6

Signal d'absorption des spins de ^{43}Ca dans un ferromagnétique longitudinal à domaines ($T < 0$ *et* H_o // [111]).

Ces résultats indiquent que c'est une phase transversale qui est stable en champ effectif nul, sans toutefois déterminer s'il s'agit d'une structure hélicoïdale (fig. III.3) ou ferromagnétique à domaines (fig. III.2).

Remarquons au passage que le signal de résonance des spins ordonnés eux-mêmes a en principe la même forme, qu'il s'agisse d'une structure transversale ou longitudinale, et ne peut donc différencier les deux situations.

Dans la section suivante nous décrirons une expérience qui permet de façon beaucoup plus nette de déterminer la nature de l'état ordonné.

C) MISE EN EVIDENCE DIRECTE D'UNE STRUCTURE TRANSVERSALE TOURNANTE

L'image la plus simple que l'on puisse se faire d'un ferromagnétique dipolaire est celle fournie par le modèle du champ de Weiss local : chaque spin dans l'échantillon voit dans l'état ordonné, un champ interne qui résulte de ses interactions avec les spins qui lui sont éloignés, et qu'on appelle champ de Weiss local. En champ effectif nul, chaque spin i se polarise le long

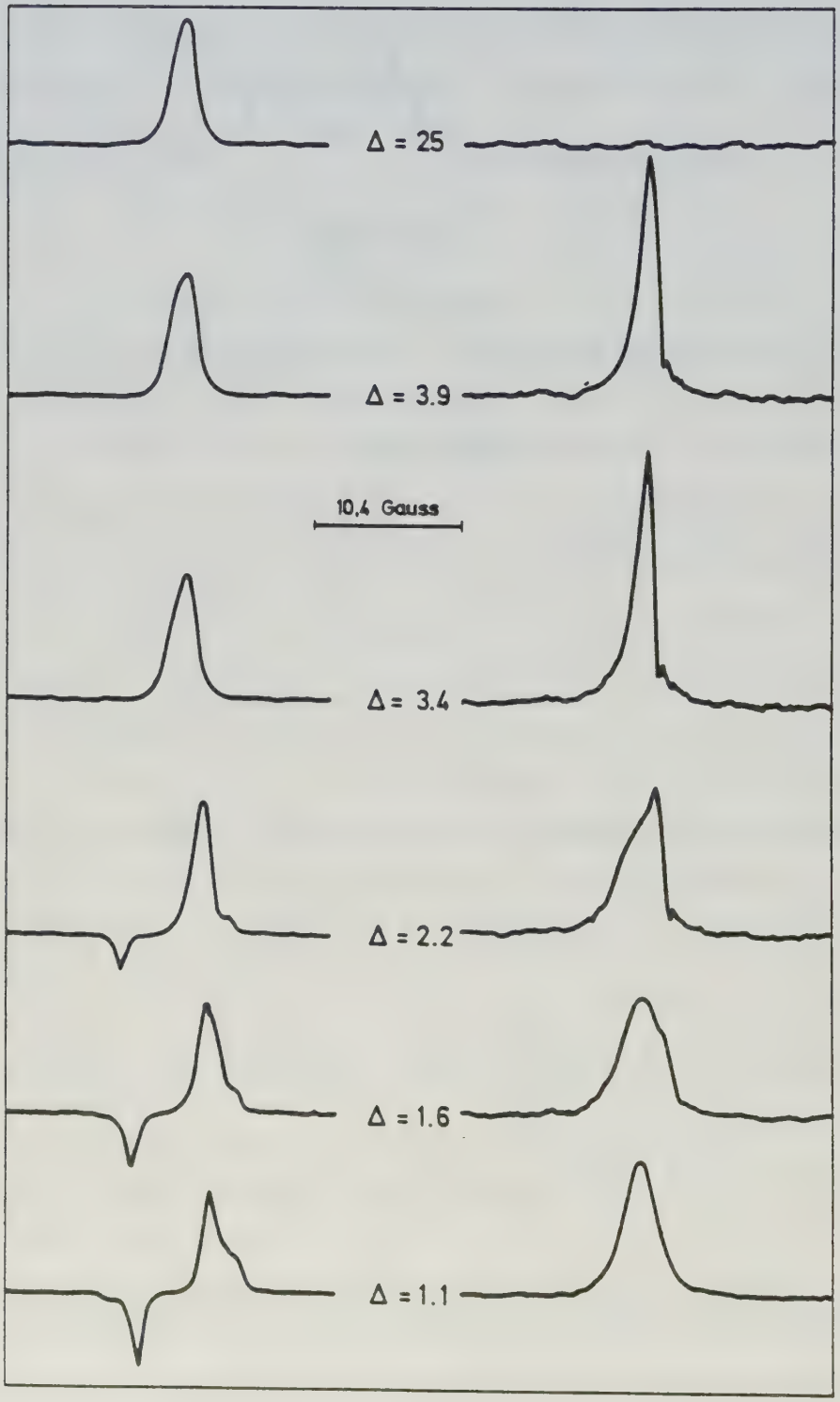


Figure III.7

Signaux d'absorption des spins de ^{19}F (à gauche) et de ^{43}Ca (à droite) pour différents champs effectifs lors d'une ADRF avec $T > 0$ *et* H_o // [111].

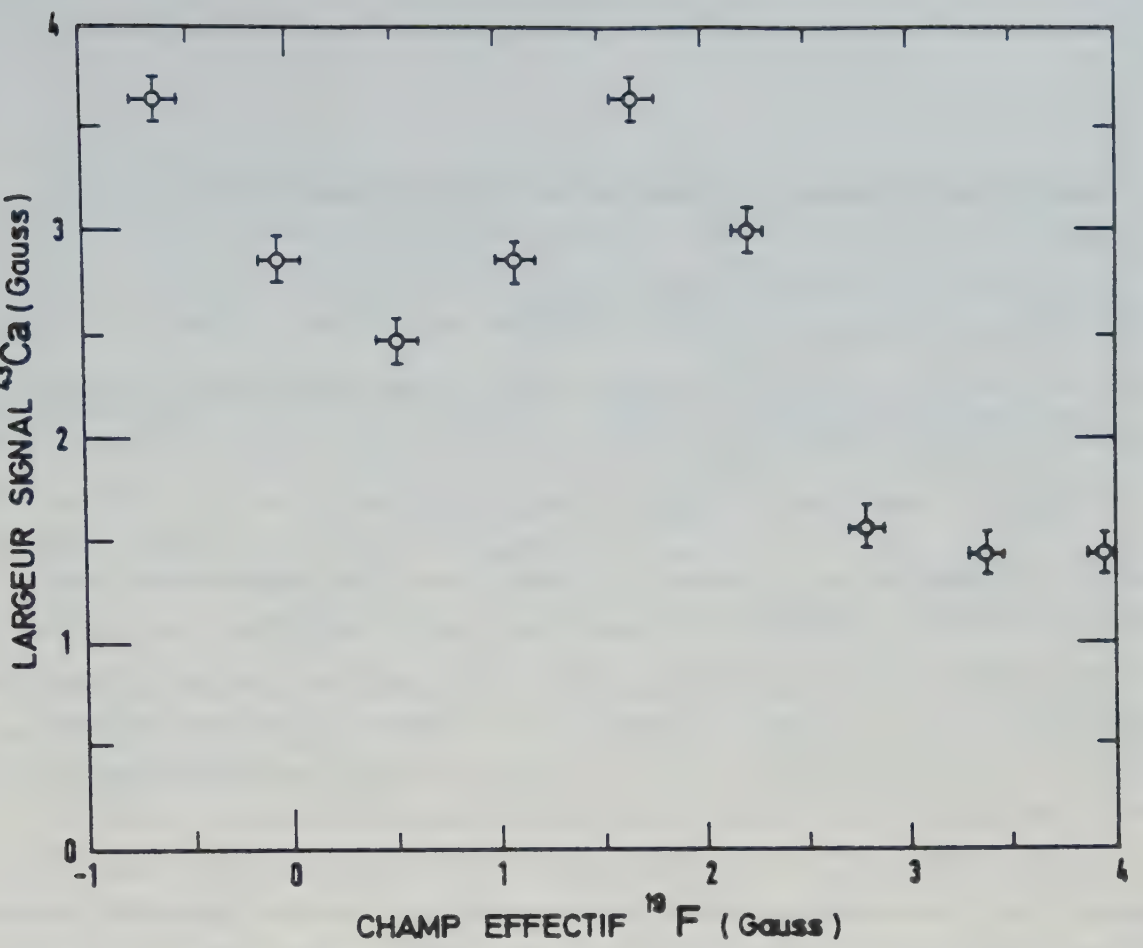


Figure III.8 : Largeur à mi-hauteur (en gauss) du signal de ^{43}Ca pour différentes valeurs du champ effectif (en gauss) vu par les spins de ^{19}F au cours d'une ADRF à T > 0 avec H_o // [111].

de son champ de Weiss $\vec{H}_w^i$. Dans ce modèle on identifie donc l'énergie dipolaire totale $\mathcal{H}_D'$ à l'énergie de Weiss $\frac{1}{2}\Sigma_i(-\gamma\vec{I}^i).\vec{H}_w^i$

$$\mathcal{H}_D' \simeq \frac{1}{2}\sum_i \vec{\omega}_w^i.\vec{I}^i = \mathcal{H}_W \qquad (III.16)$$

où $\vec{\omega}_w^i = -\gamma_I\vec{H}_w^i$ est la fréquence de Weiss, et l'on néglige les termes correctifs dus aux corrélations à courte portée.

Pour les structures longitudinales les fréquences de Weiss sont toutes parallèles au champ extérieur (axe Oz) et l'on a :

$$\mathcal{H}_{W_{long}} = \frac{1}{2}\sum_i \omega_W^i I_z^i \qquad (III.17)$$

Par contre, pour les structures transversales, toutes les fréquences de Weiss sont dans le plan perpendiculaire au champ extérieur. Dans le référentiel tournant, les spins ne sont plus quantifiés le long de l'axe Oz, mais plutôt dans le plan Oxy. Si on définit l'axe Ox_i pour chaque spin i, dans la direction du champ de Weiss $\vec{H}_w^i$ qu'il voit, l'hamiltonien dipolaire devient ;

$$\mathcal{H}_{W_{trans}} = \frac{1}{2}\sum_i \omega_W^i I_{x_i}^i \qquad (III.18)$$

et dans ce cas le module du champ de Weiss est le même pour tous les spins

$$\omega_w^i = \omega_w \qquad \forall i \tag{III.19}$$

Pour une particule, nous remplaçons alors l'intéraction avec les autres spins, par l'hamiltonien de Weiss :

$$\mathcal{H}_w = \omega_w I_x^i \tag{III.20}$$

Cette approximation sera surtout raisonable pour des températures très en-dessous de la température de transition, pour lesquelles les fluctuations à courte portée deviennent faibles. Nous améliqrerons cette approximation plus loin en tenant compte de l'existence au sein du système d'excitations élémentaires du type ondes de spins (renormalisées par RPA). Considérons maintenant l'ensemble des spins abondants de $^{19}F(\vec{I})$ et de spins rares de $^{43}Ca(\vec{S})$. On commence par désaimanter (par ADRF) les spins $\vec{I}$: il en résulte un état de très basse température (éventuellement ordonné) pour le réservoir dipolaire tronqué $\mathcal{H}_D'$ de ces spins. Si on arrête la désaimantation à résonance exacte (champ effectif nul) il n'y aura pas de terme Zeeman pour les spins $\vec{I}$ dans l'hamiltonien (dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor ω_I de ces spins).

Les spins de ^{43}Ca constituent un deuxième réservoir thermique (initialement chaud). Le moment magnétique nucléaire du ^{43}Ca est petit, et on peut considérer que son couplage dipolaire avec les ^{19}F l'environant est beaucoup plus faible que le couplage ^{19}F - ^{19}F. Les intéractions ^{19}F - ^{43}Ca peuvent être alors traités comme une perturbation. L'Hamiltonien total du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_D' + \omega_S S_z + S_z \sum_i B_i I_z^i \tag{III.21}$$

où ω_S est la fréquence de Larmor des spins de ^{43}Ca. Cette intéraction Zeeman constitue le deuxième réservoir thermique du système. Comme plus haut nous n'avons retenu des intéractions dipolaires ^{19}F - ^{43}Ca que la partie "longitudinale", qui commute avec les parties principales de l'Hamiltonien (ceci parce que $B_{i\mu} \ll \omega_S < \omega_I$). Nous considérons un seul spin $\vec{S}$ isolé, non seulement par simplicité, mais aussi parce qu'il est raisonnable de supposer que les spins de ^{43}Ca agissent indépendamment les uns des autres, à cause de leur forte dilution (abondance naturelle $1{,}3 \times 10^{-3}$). Pour cette même raison nous négligeons complètement le couplage ^{43}Ca - ^{43}Ca.

Nous allons maintenant décrire le principe et la réalisation d'une expérience qui permet de distinguer sans ambiguité une structure transversale d'une structure longitudinale. Elle est basée sur une idée très proche de la méthode de "double résonance dans le référentiel tournant"[29].

a) Le principe : La méthode consiste à mettre en contact thermique les deux réservoirs $\mathcal{H}_D'$ et $\omega_S S_z$. Pour celà on introduit un champ de r.f. dans le plan Oxy, de fréquence ω proche de ω_S. Il faut donc rajouter à l'hamiltonien (III.21), un terme de la forme :

$$\mathcal{H}_{r.f}^{S}(t) = -\gamma_S \left(H_1 S_x \cos\omega t + H_1 S_y \sin\omega t \right) \qquad (III.22)$$

décrivant le couplage d'un spin S isolé, avec le champ de radio-fréquence d'amplitude H_1. Les spins de ^{19}F n'interagissent pas avec ce champ de radio-fréquence car leur fréquence de Larmor ω_I est très différente de ω.

Pour rendre l'hamiltonien total indépendant du temps nous passons dans un référentiel tournant à la fréquence ω par rapport aux coordonnées des spins S. (Nous prenons l'axe Ox de ce référentiel le long de $\vec{H}_1$ qui lui est solidaire).

Pour rendre encore plus simple la forme de l'hamiltonien, nous tournons les axes du référentiel tournant d'un angle θ, de façon à placer l'axe de quantification le long du "*champ effectif*" dans ce référentiel :

$$\vec{H}_e = H_1 \hat{x} + \Delta H \hat{z} \qquad (III.23)$$

avec

$$\Delta H = -\frac{\omega}{\gamma_S} - H_0 = (\omega_S - \omega)/\gamma_S \qquad (III.24)$$

Ce champ effectif $\vec{H}_e$ définit la direction dans l'espace du nouvel axe de quantification Z des spins de ^{43}Ca (voir fig. III.9).

En définitive, on transforme l'hamiltonien total du système par

$$\mathcal{H}^* = R\,\mathcal{H}\,R^{\dagger} \qquad (III.25)$$

où

$$R = \exp(i\theta S_y)\exp(-i\omega t S_z) \qquad (III.26)$$

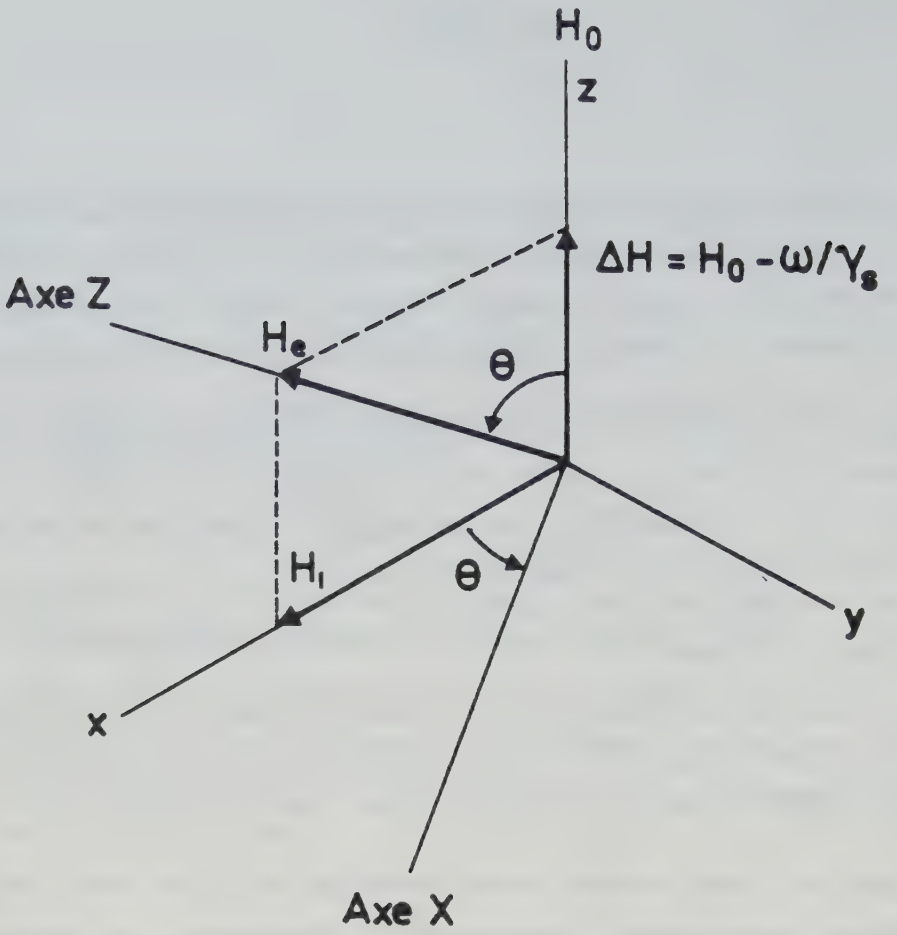


Figure III.9

Changement d'axe de quantification des spins de ^{43}Ca. Le référentiel xyz tourne autour de H_0 à la fréquence ω. Dans ce référentiel le champ effectif H_e définit la nouvelle direction de quantification des spins S.

L'hamiltonien devient :

$$\mathcal{H}^* = \mathcal{H}'_D - \gamma_S H_e S_Z + (S_Z \cos\theta - S_X \sin\theta) \sum_i B_i I_Z^i \qquad (III.27)$$

L'axe X est perpendiculaire à l'axe Z et se trouve dans le plan xz du référentiel tournant. θ est l'angle entre H_e et l'axe z du laboratoire et donc :

$$\cos\theta = \Delta H / H_e \qquad (III.28.a)$$

$$\sin\theta = H_1 / H_e \qquad (III.28.b)$$

L'hamiltonien (III.27) est indépendant du temps, et a une structure très simple ; deux réservoirs d'énergie de spin ($\mathcal{H}'_D$ et l'intéraction Zeeman effective du ^{43}Ca ($-\gamma_S H_e S_Z$)) couplés par une perturbation

$$\mathcal{H}_p = (S_Z \cos\theta - S_X \sin\theta) \sum_i B_i I_Z^i \qquad (III.29)$$

qui permet l'échange d'énergie avec une probabilité W, proportionnelle à

$$|\langle f | \mathcal{H}_p | i \rangle|^2$$

où $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont respectivement l'état initial et final du système complet. W dépend donc de l'état des spins de fluors, ainsi que des paramètres H_e et H_1. On peut d'ailleurs noter immédiatement que, quel que soit l'état des spins de ^{19}F, le terme $S_x \sin\theta$ de la perturbation étant le seul à ne pas commuter avec $-\gamma_S H_e S_Z$ la probabilité W sera proportionnelle à

$$\sin^2\theta = \frac{H_1^2}{H_e^2} = \frac{H_1^2}{H_1^2 + \Delta H^2}$$

C'est pourquoi lorsque nous présenterons les résultats expérimentaux nous ferons apparaître le paramètre $W' = W H_e^2$ plutôt que W.

La forme fonctionnelle de $W'(H_1, H_e, A_{ij}, B_\mu)$ ne dépend que de l'état du système dipolaire des spins de ^{19}F. Le réservoir $\mathcal{H}_D'$ a une capacité calorifique beaucoup plus grande que le réservoir Zeeman effectif des ^{43}Ca (toujours à cause de la dilution de ces derniers), et le contact thermique conduit à un refroidissement des spins S jusqu'à la température dipolaire des ^{19}F, sans réchauffement appréciable de ceux-ci. Cette basse température se manifeste par une très forte polarisation des ^{43}Ca dans le champ effectif H_e, ce qui se traduit par une énorme augmentation du signal d'absorption de ces spins rares*.

Les conditions dans lesquelles cet échange d'énergie se produit dépendent de façon cruciale de l'état des spins de ^{19}F décrit par $\mathcal{H}_D'$. C'est ce qui nous permettra de distinguer les deux types de structure ordonné. Nous examinons maintenant, tour à tour, le cas paramagnétique, ferro. longitudinal et ferro. transversal.

1. - Le cas paramagnétique :

Supposons donc l'hamiltonien $\mathcal{H}_D'$ froid mais désordonné. La perturbation $\mathcal{H}_p$ peut le coupler au réservoir Zeeman effectif des ^{43}Ca, car :

$$[\mathcal{H}_D', \Sigma B_i I_{iz}'] \neq 0 \qquad (III.30)$$

$$[S_z, S_x] \neq 0 \qquad (III.31)$$

*C'est d'ailleurs cette méthode que nous utilisons pour augmenter le rapport Signal/Bruit dans les expériences sur la phase mixte (Chapt. II). Elle est également largement utilisée par les chimistes et les biologistes dans le même but.

Cependant, pour qu'il y ait contact thermique, il faut que les processus élémentaires crées par $\mathcal{H}_p$ conservent l'énergie totale du système.

Ainsi, si l'écart Zeeman effectif des spins de ^{43}Ca, $\omega e_S = -\gamma_S H_e$ est ajusté de façon à être à l'intérieur du spectre de fluctuations de l'énergie dipolaire $\mathcal{H}_D'$ des spins de ^{19}F (i.e. $\gamma_S H_e \lesssim \gamma_I H_L' = D_L'$, où H_L' est le champ local (I.14)) alors $\mathcal{H}_p$ pourra induire des transitions entre les états d'énergie du terme $+\omega_{eS} S_Z$, et permettre le transfert d'énergie entre les deux systèmes de spins.

Lorsque les spins de ^{19}F sont dans l'état paramagnétique il n'y aura donc de polarisation des ^{43}Ca par mélange thermique que si :

$$\gamma_S H_e \lesssim \gamma_I H_L' = D_L' \qquad (III.32)$$

et donc $H_e \lesssim 12$ Gauss. Mc Arthur et al[30] donnent dans ce cas une expression *empirique* pour la probabilité W' :

$$W' = A H_1^2 \exp(-\alpha H_e) \qquad (III.33)$$

Une fois cette forme admise les paramètres A et α peuvent être calculés à partir des constantes de couplage dipolaire A_{ij} et B_{ij} pour chaque orientation du champ extérieur.

Dans le cas H_o // [111] ces auteurs trouvent :

$$A \begin{cases} \text{calculé} = 4319{,}7 \text{ sec}^{-1} \\ \text{mesuré} = 3902{,}6 \text{ sec}^{-1} \end{cases}$$

$$\alpha \begin{cases} \text{calculé} = 77 \ \mu \text{ sec} \\ \text{mesuré} = 79 \ \mu \text{ sec} \end{cases}$$

2. - Le cas ferromagnétique longitudinal

Comme nous l'avons discuté précèdemment, dans ce cas nous pouvons remplacer l'hamiltonien dipolaire $\mathcal{H}_D'$ par l'hamiltonien de Weiss (III.17)

$$\mathcal{H}_W = \sum_i \omega_W^i I_z^i$$

du moins près de T = 0. Il est évident que

$$[\mathcal{H}_W, \mathcal{H}_p] = 0 \qquad (III.34)$$

ce qui signifie que la perturbation $\mathcal{H}_p$ ne peut coupler cet état fondamental ferromagnétique longitudinal à aucun état excité de $\mathcal{H}'_D$. Il en résulte que le processus invoqué précèdemment est incapable de polariser les spins de ^{43}Ca, et on devrait avoir

$$W'(H_e) = 0 \quad \text{pour tout } H_e$$

En réalité, les fluctuations dipolaires au sein du système ordonné (négligées dans l'approximation de Weiss) permettent le couplage des deux systèmes et doivent conduire pour $W'(H_e)$ à une fonction décroissante de H_e comparable à celle du cas paramagnétique.

3. - *Le cas ferromagnétique transversal*

Comme précèdemment on peut remplacer en première approximation l'hamiltonien dipolaire $\mathcal{H}'_D$ par celui de Weiss (III.18)

$$\mathcal{H}_W = \sum_i \omega_W \hat{I}_{zi} \qquad (III.35)$$

Dans ce cas, la perturbation peut toujours coupler les deux réservoirs, car il est évident que :

$$[\mathcal{H}_W, \mathcal{H}_p] \neq 0 \qquad (III.36)$$

Cependant, la condition de résonance est dans ce cas beaucoup plus stricte ;

$$\gamma_S H_e = \gamma_I H_W = -\omega_W \qquad (III.37)$$

Le processus microscopique responsable du transfert d'énergie est donc le suivant : la perturbation $\mathcal{H}_p$ induit une transition entre deux états du spectre Zeeman effectif du ^{43}Ca et l'énergie ainsi libérée (ou gagnée) est encaissée (ou fournie) par le retournement d'un spin de ^{19}F dans son champ de Weiss H_W (voir fig. III.10). Ce processus est analogue à celui de la polarisation dynamique des spins de ^{19}F par des impuretés paramagnétiques par "effet solide". C'est pourquoi on appelle cette méthode de refroidissement des spins de ^{43}Ca dans le cas d'un ordre transversal pour les spins de ^{19}F, "effet solide dans le référentiel tournant".

Si l'approximation du champ de Weiss décrit bien l'état ordonné on aura une seule énergie caractéristique dans le système, ω_W, et donc un échange efficace seulement dans une région infiniment étroite autour du champ de résonance (III.37). En d'autres termes la probabilité de couplage

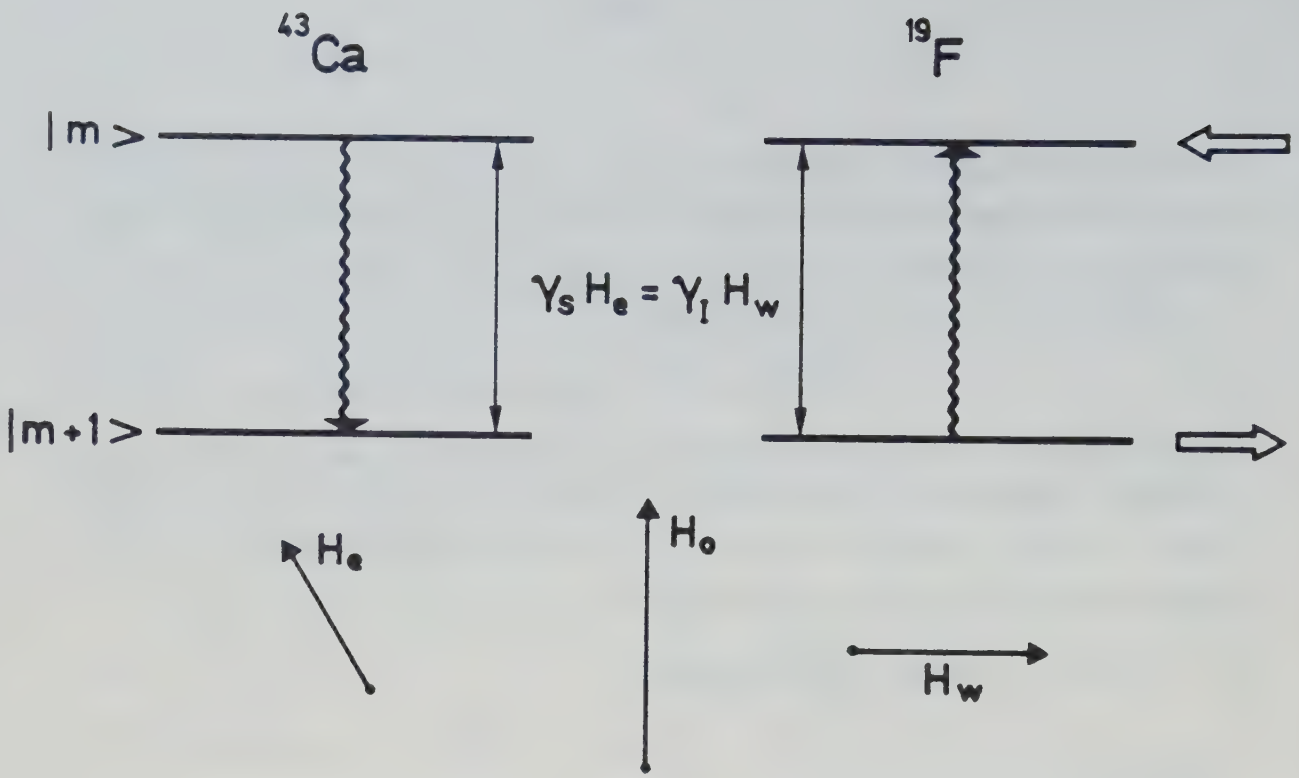


Figure III.10

Processus microscopique de polarisation des ^{43}Ca par "effet solide dans le référentiel tournant". L'énergie γsHe cédée par un spin de ^{43}Ca en passant de l'état |m> à l'état |m+1> est encaissée par le retournement d'un spin de ^{19}F dans son champ de Weiss transversal H_W.

W' sera de la forme

(III.38) $$W' \propto \delta(H_e - H_w)$$

où, d'après (III.6), pour p = 1

(III.39) $$-\gamma_I H_w = \omega_w = qp = \frac{4\pi}{3}\frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3}$$

ce qui signifie que l'on aura un pic de polarisations des spins de ^{43}Ca lorsque (à T = 0)

(III.40) $$H_e \simeq 38{,}3 \text{ Gauss}.$$

En conclusion, la mesure de la probabilité de mélange Ca-F dans le référentiel tournant doit fournir une différenciation nette entre les structures transversales et longitudinales. Celles-ci donnent lieu à un pic de polarisation centré autour du champ effectif nul tandis que pour les structures transversales le pic est fortement déplacé vers les champs élevés.

Dans le cadre de l'approximation de Weiss, ces pics ont une largeur

infiniment petite. Ceci est dû à l'image trop simpliste qui consiste à dire que l'échange d'énergie se fait par retournement d'un spin dans son champ de Weiss, ce qui définit une énergie caractéristique *unique* dans le système.

En fait, dans une structure ordonnée de spins, des excitations collectives peuvent être créées qui ont *tout un spectre* d'énergie ; ce sont les ondes de spin. Elles donnent lieu à un élargissement des pics de polarisation, plus au moins grand selon l'étendue de leur spectre d'énergie. Nous montrons dans la section suivante que pour une structure transversale cet élargissement est faible.

b) Les excitations élémentaires d'une structure transversale : Nous allons établir la relation de dispersion des excitations élémentaires d'une struture *hélimagnétique transversale* en utilisant la méthode de la RPA. (Random Phase Approximation ; Approximation de la Phase Aléatoire). Le résultat est le même pour une structure ferromagnétique transversale à domaines.

L'idée de la méthode est de construire des opérateurs α^+ tels que ;

$$-i\frac{d}{dt}\alpha^+ = [\mathcal{H}'_D, \alpha^+] = \omega\alpha^+ \qquad (III.41)$$

car, si $|\psi\rangle$ est un vecteur propre de $\mathcal{H}'_D$ d'énergie E,

$$\mathcal{H}'_D|\psi\rangle = E|\psi\rangle \qquad (III.42)$$

on aura

$$\mathcal{H}'_D\,\alpha^+|\psi\rangle = \left\{[\mathcal{H}'_D, \alpha^+] + \alpha^+\mathcal{H}'_D\right\}|\psi\rangle$$

$$= (E+\omega)\,\alpha^+|\psi\rangle \qquad (III.43)$$

$\alpha^+|\psi\rangle$ est donc un vecteur propre de $\mathcal{H}'_D$ d'énergie $(E+\omega)$.
L'opérateur α^+ a créé une excitation d'énergie ω.

Partons donc de l'hamiltonien dipolaire tronqué (I.10) :

$$\mathcal{H}'_D = \frac{1}{2}\sum_{i,j} A_{ij}\left[2I_3^iI_3^j - I_x^iI_x^j - I_y^iI_y^j\right]$$

Come il s'agit d'une structure transverse où les spins sont polarisés dans le plan Oxy on fait un changement d'axes

$$\begin{cases} x \to z \\ z \to -x \end{cases} \qquad (III.44)$$

L'Hamiltonien devient

$$\mathcal{H}'_D = \frac{1}{2}\sum_{i,j} A_{ij}\left[2I_x^i I_x^j - I_z^i I_z^j - I_y^i I_y^j\right] \qquad (III.45)$$

Comme il s'agit également d'une structure hélicoïdale, chaque spin est polarisé selon un axe particulier (le long du champ de Weiss qu'il voit) qui tourne de façon continue lorsqu'on se déplace le long du champ extérieur. On définit pour chaque spin des nouveaux axes dans le plan Oyz par la transformation :

$$\begin{aligned} I_z^i &= \cos\theta_i\, I_z^i + \sin\theta_i\, I_y^i \\ I_y^i &= -\sin\theta_i\, I_z^i + \cos\theta_i\, I_y^i \end{aligned} \qquad (III.46)$$

avec

$$\theta_i = \vec{k_0}\cdot\vec{r_i} \qquad (III.47)$$

où $\vec{k}_0$ est le vecteur d'onde définissant l'hélice.

Alors :

$$\begin{aligned} I_z^i I_z^j + I_y^i I_y^j = \cos(\theta_i-\theta_j)\left[I_z^i I_z^j + I_y^i I_y^j\right] \\ -\sin(\theta_i-\theta_j)\left[I_z^i I_y^j - I_y^i I_z^j\right] \end{aligned} \qquad (III.48)$$

On utilise les opérateurs habituels :

$$I_+^i = \left(I_x^i + iI_y^i\right) \qquad (III.49.a)$$

$$I_-^i = \left(I_x^i - iI_y^i\right) \qquad (III.49.b)$$

En introduisant (III.48) et (III.49) dans l'hamiltonien dipolaire (III.45)

il vient

$$\mathcal{H}'_D = \frac{1}{2}\sum_{i,j} A_{ij}\Big\{ - \cos(\theta_i-\theta_j)\, I_z^i I_z^j + \frac{2-\cos(\theta_i-\theta_j)}{4}\left[I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j\right] + \frac{2+\cos(\theta_i-\theta_j)}{4}\left[I_+^i I_+^j + I_-^i I_-^j\right] + i\,\frac{\sin(\theta_i-\theta_j)}{2}\left[I_z^i (I_+^j - I_-^j) - I_z^j (I_+^i - I_-^i)\right]\Big\} \qquad (\text{III}.50)$$

Avec cette forme de l'hamiltonien on peut écrire l'équation d'évolution pour les opérateurs I_+^i et I_-^i

$$-i\frac{d}{dt} I_\pm^i = [\mathcal{H}'_D, I_\pm^i] \qquad (\text{III}.51)$$

Le second membre de cette équation est une somme de produits d'opérateurs de spin. D'après les relations de commutation des différentes composantes de spin entre elles, il vient :

$$[\mathcal{H}'_D, I_-^i] = \sum_j A_{ij}\Big\{ \cos(\theta_i-\theta_j)\, I_-^i I_z^j + \frac{2-\cos(\theta_i-\theta_j)}{2} I_z^i I_-^j + \frac{2+\cos(\theta_i-\theta_j)}{2} I_z^i I_+^j + i\,\frac{\sin(\theta_i-\theta_j)}{2}\left[I_-^i (I_+^j - I_-^j) + 2 I_z^i I_z^j\right]\Big\} \qquad (\text{III}.52)$$

et une équation d'évolution analogue pour I_+^i.

C'est ici qu'intervient l'approximation de la phase aléatoire en linéarisant ces équations. On suppose que les déviations moyennes des spins par

rapport à leur position d'équilibre sont très faibles, et on prend :

$$\langle I_z^i \rangle = p/2 \quad (III.53)$$ *

Dans (III.52) on remplace alors I_z^i par sa valeur moyenne et on néglige les termes bilinéaires en opérateurs de création ou annihilation. Le commutateur (III.52) devient :

$$[\mathcal{H}'_D, I_-^i] = p/2 \sum_j A_{ij} \left\{ c_{ij} I_-^i + \frac{2-c_{ij}}{2} I_-^j + \frac{2+c_{ij}}{2} I_+^j \right\}$$

$$+ i \sum_j A_{ij} \frac{s_{ij}}{2} \frac{p^2}{2} \quad (III.54)$$

où

$$c_{ij} = \cos(\theta_i - \theta_j) \quad (III.55.a)$$

et

$$s_{ij} = \sin(\theta_i - \theta_j) \quad (III.55.b)$$

que l'on peut écrire, d'après (III.47) sous la forme :

$$c_{ij} = \frac{1}{2}\left\{ e^{+\vec{k}_0(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} + e^{-\vec{k}_0(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\} \quad (III.56.a)$$

$$s_{ij} = \frac{1}{2i}\left\{ e^{+\vec{k}_0(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} - e^{-\vec{k}_0(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\} \quad (III.56.b)$$

En prenant la transformé de Fourier

$$\sum_i (\quad) e^{i\vec{b}\cdot\vec{r}_i}$$

*L'approximation des ondes de spin est en tout point semblable sauf que l'on prend $\langle I_z^i \rangle = 1/2$ au lieu de (III.53).

des deux membres de (III.54) il vient

$$[\mathcal{H}'_D, I_-(k)] = \frac{P}{2}\Big\{ A(\vec{k}_0)\, I_-(\vec{k}) + \Big[A(\vec{k}) - \tfrac{1}{4}A(\vec{k}+\vec{k}_0) - \tfrac{1}{4}A(\vec{k}-\vec{k}_0)\Big] I_-(k) + \Big[A(\vec{k}) + \tfrac{1}{4}A(\vec{k}+\vec{k}_0) + \tfrac{1}{4}A(\vec{k}-\vec{k}_0)\Big] I_+(k)\Big\} \qquad (III.57)$$

On obtient un résultat analogue pour l'opérateur $I_+(k)$. Le système d'équations d'évolution (III.51) s'écrit en définitive

$$-i\frac{d}{dt} I_-(k) = \frac{P}{2}\Big[C(\vec{k},\vec{k}_0)\, I_-(\vec{k}) + D(\vec{k},\vec{k}_0)\, I_+(\vec{k})\Big] \qquad (III.58.a)$$

$$-i\frac{d}{dt} I_+(k) = -\frac{P}{2}\Big[C(\vec{k},\vec{k}_0)\, I_+(\vec{k}) + D(\vec{k},\vec{k}_0)\, I_-(\vec{k})\Big] \qquad (III.58.b)$$

où

$$C(\vec{k},\vec{k}_0) = A(\vec{k}_0) + A(\vec{k}) - \frac{1}{4}\Big\{A(\vec{k}+\vec{k}_0) + A(\vec{k}-\vec{k}_0)\Big\} \qquad (III.59.a)$$

$$D(\vec{k},\vec{k}_0) = A(\vec{k}) + \frac{1}{4}\Big\{A(\vec{k}+\vec{k}_0) + A(\vec{k}-\vec{k}_0)\Big\} \qquad (III.59.b)$$

Pour obtenir les vrais opérateurs de création et annihilation α^+ de l'équation (III.41), il faut diagonaliser le système (III.58). Les fréquences propres des excitations élémentaires sont donc les racines de l'équation :

$$\Big(\omega - \frac{P}{2}C\Big)\Big(\omega + \frac{P}{2}C\Big) + \frac{P^2}{4}D^2 = 0$$

En définitive :

$$\omega^2(k) = \frac{P^2}{4}\Big[A(\vec{k}_0) + 2A(\vec{k})\Big]\Big[A(\vec{k}_0) - \frac{1}{2}\Big\{A(\vec{k}_0+\vec{k}) + A(\vec{k}_0-\vec{k})\Big\}\Big] \qquad (III.60)$$

Rappelons que le vecteur d'onde $\vec{k}_o$ caractérisant l'hélice magnétique doit être petit, c'est à dire

$$k_o \ll \pi/a$$

Donc pour la plupart des vecteurs $\vec{k}$ dans la première zone de Brillouin on aura :

$$k \gg k_o$$

et donc

$$\frac{1}{2}\left[A(\vec{k_o}+\vec{k}) + A(\vec{k_o}-\vec{k})\right] \simeq A(k) \qquad (III.61)$$

Pour la plupart des modes la relation de dispersion sera :

$$\omega^2(k) \simeq \frac{p^2}{4}\left[A(k_o)+2A(k)\right]\left[A(k_o)-A(k)\right] \qquad (III.62)$$

Les valeurs de A(k) ont été tabulées pour différentes orientations du champ extérieur par rapport aux axes cristallins[12]. Dans le cas particulier de H_o // [111] le résultat intéressant est que la majorité des A(k) est beaucoup plus petite que $A(k_o)$.

Quelque soit le mode k considéré (tant que $k \gg k_o$) on aura d'après (III.62) :

$$\omega(k) \simeq \frac{p}{2} A(k_o) \qquad (III.63)$$

C'est à dire que la plupart des excitations élémentaires ont presque la même énergie $\hbar\omega(k)$. La fig. (III.11) présente la densité de modes d'ondes de spin en fonction de leur fréquence, calculée d'après les valeurs tabulées des A(k).

On trouve

$$\bar{\omega} = 4{,}03\,(\gamma_I^2\hbar/2a^3) = .96\,\frac{A(k_o)}{2} \qquad (III.64.a)$$

et

$$\delta\omega = (\overline{\omega^2} - \bar{\omega}^2)^{1/2} = 0{,}46\,(\gamma^2\hbar/2a^3) \qquad (III.64.b)$$

le maximum de densité se trouvant pour

$$\omega_m = A(k_o)/2 \qquad (III.65)$$

(pour p = 1).

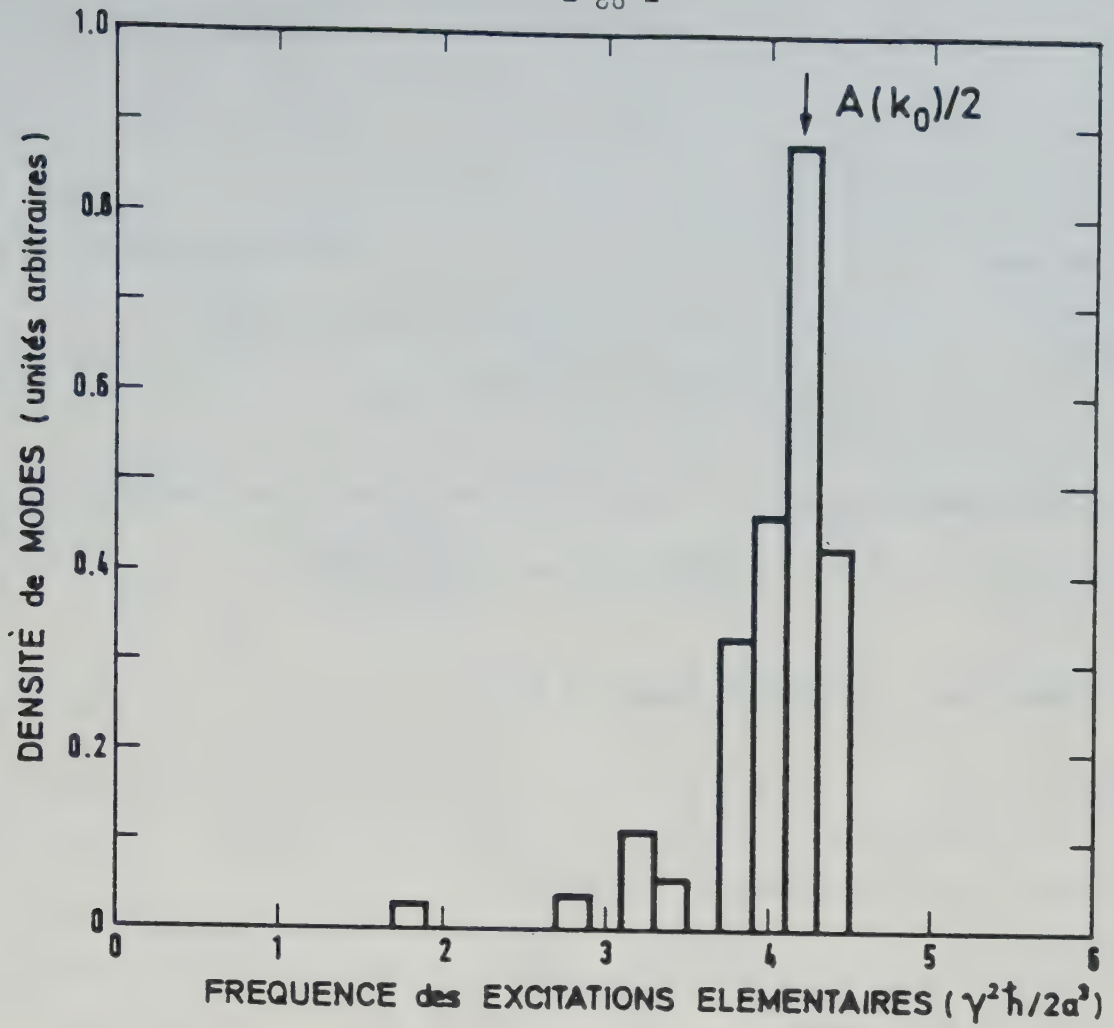


Figure III.11 : Densité de modes d'ondes de spin (en unités arbitraires) en fonction de la fréquence ω (en $\gamma^2\hbar/2a^3$) pour une structure hélimagnétique transversale. On a pris p = 1.

Les opérateurs de création et d'annihilation $\alpha^+(k)$ et $\alpha(k)$ qui diagonalisent le système sont donnés par :

$$\alpha^+(k) = C_1(k) I_-(k) + C_2(k) I_+(k) \qquad (III.66)$$

$$\alpha(k) = C_1(k) I_+(k) + C_2(k) I_-(k) \qquad (III.67)$$

Avec

$$C_1^2(k) - C_2^2(k) = 1 \qquad (III.68)$$

et

$$[\alpha(k), \alpha^+(k)] = [I_+(k), I_-(k)] = 2\langle I_z(k)\rangle = p \qquad (III.69)$$

Inversement

$$I_-(k) = C_1 \alpha^+ - C_2 \alpha$$

$$I_+(k) = -C_2 \alpha^+ + C_1 \alpha \qquad (III.70)$$

Si on pose

(III.71)
$$c_1 = \operatorname{ch} \theta_k$$
$$c_2 = \operatorname{sh} \theta_k$$

on trouve immédiatement

(III.72)
$$\operatorname{th} 2\theta_k = \frac{D(\vec{k}, \vec{k}_0)}{C(\vec{k}, \vec{k}_0)}$$

et comme pour la plupart des modes $k \gg k_0$

(III.73)
$$\operatorname{th} 2\theta_k \simeq \frac{\frac{3}{2} A(\vec{k})}{A(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} A(\vec{k})}$$

et encore une fois, comme $A(k) \ll A(k_0)$

(III.74)
$$\operatorname{th} 2\theta_k \ll 1$$

ou, en d'autres termes

(III.75)
$$\left[c_1(\vec{k}) - c_2(\vec{k})\right]^2 \simeq 1$$

c) La polarisation du ^{43}Ca compte tenu des excitations élémentaires de la structure hélicoïdale transversale : Revenons maintenant au processus de polarisation dynamique des spins de ^{43}Ca par "effet solide dans le référentiel tournant" (III.B,a).

L'hamiltonien du système Ca-F s'écrivait (III.27) :

$$\mathcal{H}^* = \mathcal{H}'_D - \gamma_s H_e S_z + \mathcal{H}_p$$

où la perturbation est

$$\mathcal{H}_p = (S_z \cos\theta - S_x \sin\theta) \sum_i B_i I_z^i$$
$$= \mathcal{H}_S \sum_i B_i I_z^i$$

Pour être cohérents avec les notations du paragraphe précédent (b), nous effectuons à nouveau le changement d'axes (III.44)

$$\begin{cases} x \to z \\ z \to -x \end{cases}$$

La perturbation devient

$$\mathcal{H}_p = -\mathcal{H}_S \sum_i B_i I_x^i \qquad (III.76)$$
$$= -\mathcal{H}_S \sum_i B_i \times \frac{1}{2}\left[I_+^i + I_-^i\right]$$

En introduisant les transformées de Fourier

$$I_\pm(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i I_\pm^i \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_i) \qquad (III.77a)$$

et

$$B(k) = \sum_i B_i \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_i) \qquad (III.77b)$$

il vient

$$\mathcal{H}_p = -\mathcal{H}_S \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_k B(\vec{k})\left(I_+(\vec{k}) + I_-(\vec{k})\right) \qquad (III.78)$$

On peut maintenant exprimer les opérateurs $I_+(k)$ et $I_-(k)$ en fonction des opérateurs $\alpha^+(k)$ et $\alpha(k)$ de création et d'annihilation d'une excitation élémentaire d'énergie $\omega(k)$

$$\mathcal{H}_p = -\mathcal{H}_S \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_k B(\vec{k})\left[C_1(\vec{k}) - C_2(\vec{k})\right]\left[\alpha^+(\vec{k}) + \alpha(\vec{k})\right] \qquad (III.79)$$

Cette perturbation peut donc créer ou absorber des excitations de mode k et d'énergie $\omega(k)$ (III.63) au sein du système $\mathcal{H}_D'$ de spins I ordonnés. La variation d'énergie résultante est équilibrée par une variation correspondante du terme $-\gamma_s H_e S_z$ grâce au facteur $\mathcal{H}_s$ de la perturbation ; il en résulte une polarisation dynamique des spins de ^{43}Ca. La conservation de l'énergie donne une nouvelle condition de résonance

$$-\gamma_s H_e = \omega(k) \qquad (III.80)$$

qui est à comparer avec la condition simpliste de l'approximation du champ de Weiss (III.37).

Ainsi, il peut y avoir polarisation des spins de ^{43}Ca pour toute une région de champ effectif H_e, déterminée par le spectre des excitations élémentaires du système de spins ordonnés. Cependant, comme nous l'avons montré dans la section précédente (III.C,b), pour la structure transversale étudiée ce spectre d'ondes de spin est très étroit et centré autour de la valeur (III.63

$$\omega(k) = \frac{P}{2} A(k_0)$$

La condition de résonance (III.80) devient,

$$-(\gamma_s H_e)_o \simeq \frac{p}{2} A(k_o) = qp = \omega_w \qquad (III.81)$$

c'est à dire très proche de celle de l'approximation de Weiss.

En première approximation la largeur du pic de polarisation doit être de l'ordre de grandeur de la largeur du spectre des excitations élémentaires (III.64b), qui en unités de champ pour les spins de ^{43}Ca est de

$$\delta H_e = -\frac{\delta\omega}{\gamma_s} = 4{,}24 \text{ Gauss}$$

d) Les résultats expérimentaux : La procédure expérimentale est la suivante. Après avoir polarisé les spins de ^{19}F (polarisation p_i) on les désaimante jusqu'en champ effectif nul au moyen d'une ADRF. On a ainsi refroidissement du réservoir dipolaire ce qui peut, si la polarisation initiale p_i est suffisante conduire à une structure ordonnée. Nous supposerons dans ce qui suit le champ extérieur H_o toujours parallèle à l'axe cristallin [111].

On introduit ensuite, pendant un temps Δt, un fort champ H_1 de radio-fréquence (dans le plan perpendiculaire à H_o), à une fréquence ω proche de la fréquence de Larmor ω_s des spins de ^{43}Ca, de façon à les placer dans un champ effectif longitudinal

$$\Delta H = \frac{\omega_s - \omega}{\gamma_s} \qquad (III.82)$$

et les mettre ainsi en contact thermique avec le thermostat froid constitué par le réservoir dipolaire des spins de ^{19}F. On enregistre ensuite les signaux d'absorption des deux espèces de spin. Le signal de ^{43}Ca sera d'autant plus grand que le temps Δt de mise en contact avec le thermostat froid aura été long. A la limite $\Delta t \to \infty$ le signal tend vers le signal d'équilibre à la température dipolaire des spins de ^{19}F. Cette mise à l'équilibre se fait de façon exponentielle avec un temps caractéristique $\tau = \frac{1}{W}$ qui dépend du champ effectif total $H_e = (\Delta H^2 + H_1^2)^{1/2}$.

Nous avons mesuré cette probabilité de couplage $W(H_e)$ dans les trois cas d'intérêt :

1) Pour une *structure longitudinale*. Nous avons choisi le cas $T < 0$, H_o // [111] où la structure ordonnée est un ferromagnétique longitudinal à domaines (voir fig. III.12).

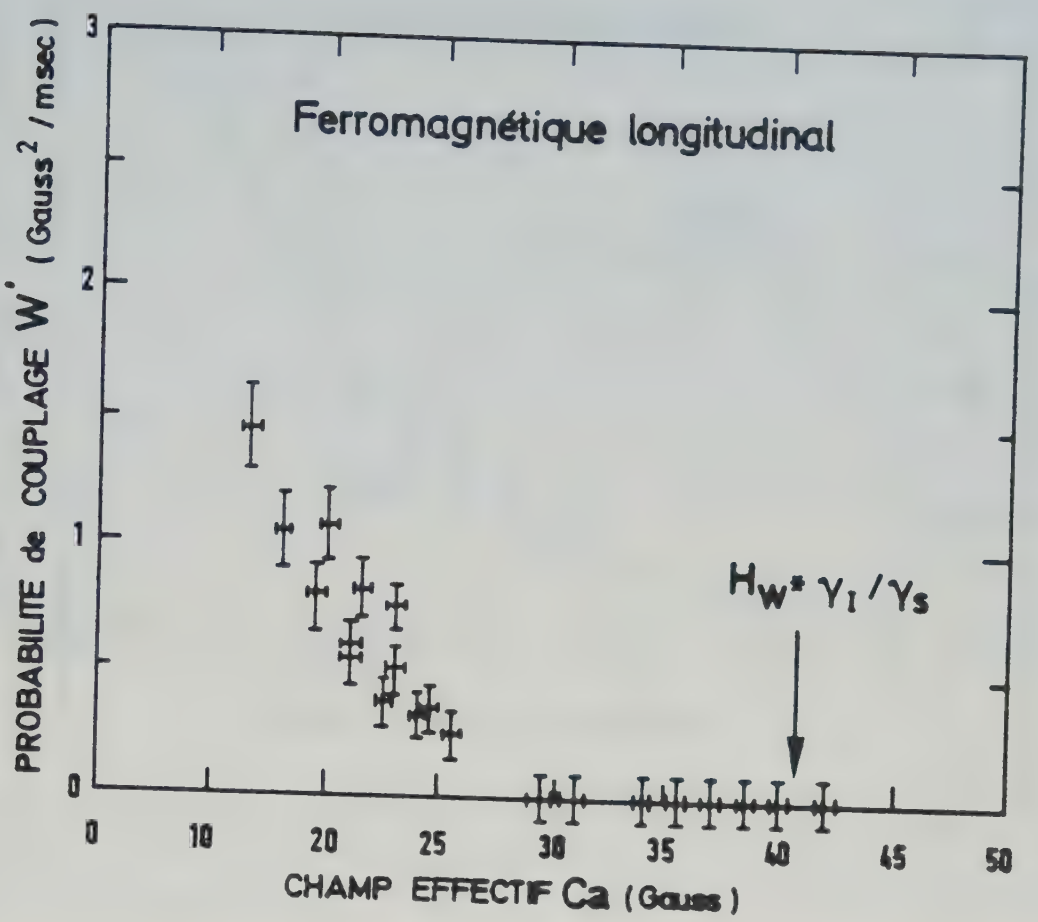


Figure III.12

Probabilité de couplage $W' = WH_e^2$ $^{43}Ca-^{19}F$ *en fonction du champ effectif* H_e *lorsque l'état du système ordonné est ferrosandwich longitudinal. Ces résultats ont été établis avec* H_1 = 3.5 Gauss.

2) Dans le cas H_o // [111] et T > 0 où l'on attend une *structure transversale* (voir fig. III.13).

3) Le cas paramagnétique avec H_o // [111] (voir fig. III.14).

Nous avons porté en ordonnée $W' = W H_e^2$ plutôt que W, car d'après la discussion de la section (III.C.a) c'est W' qui est le paramètre physiquement significatif.

L'amplitude du champ de r.f. utilisé est de

$H_1 = 3.5 \pm .5$ Gauss, dans le cas 1 et 2

$H_1 = 2.0 \pm .4$ Gauss, dans le cas 3.

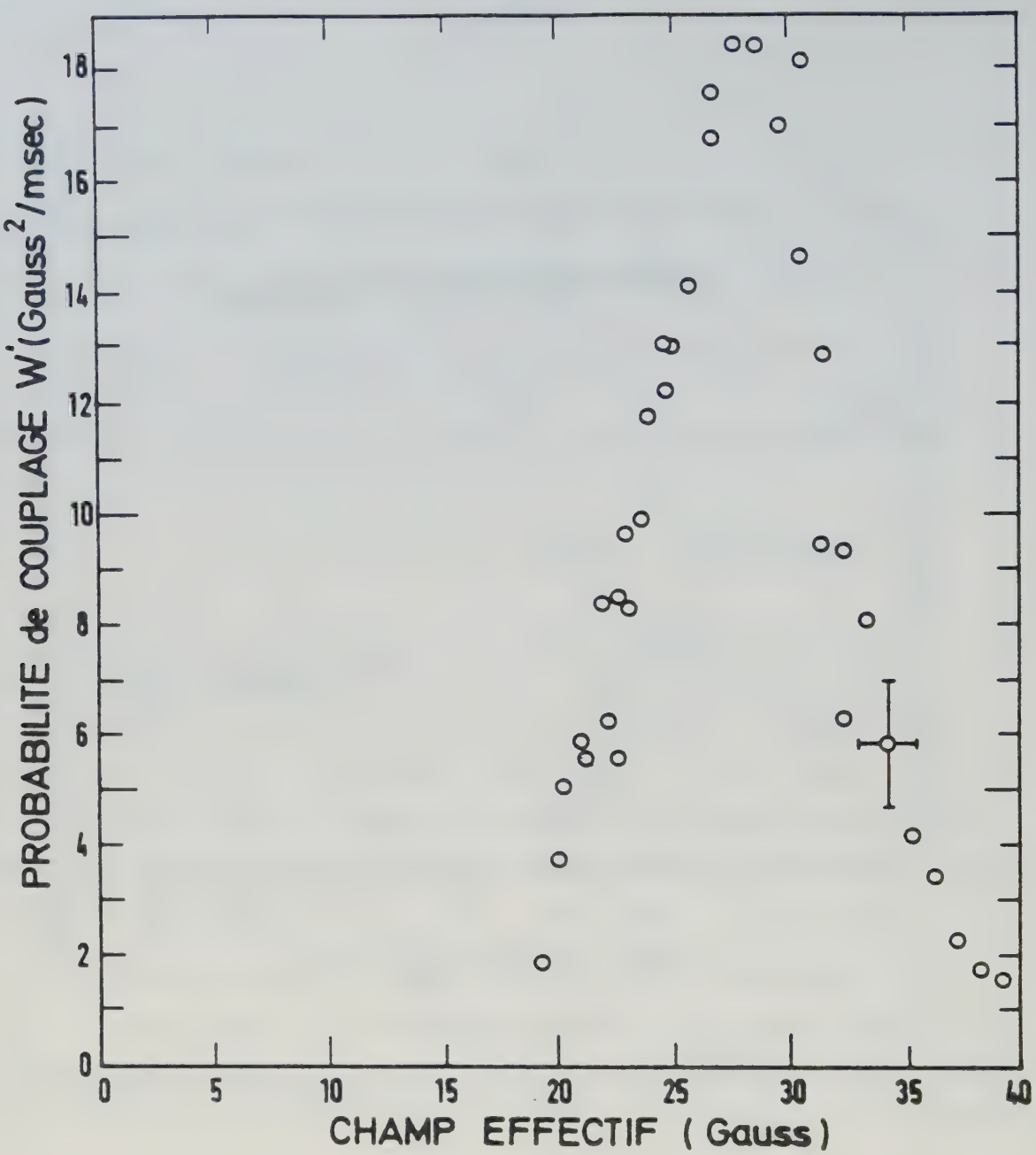


Figure III.13

Probabilité de couplage W' = W He^2 ^{43}Ca-^{19}F *en fonction du champ effectif* He *lorsque l'état du système ordonné est transversal. Ces résultats ont été obtenus avec* H_1 = 3.5 Gauss.

Le cas paramagnétique a été étudié en détail par Mc Arthur et al[30] aussi bien théoriquement qu'expérimentalement. Ils ont observé le comportement exponentiel (III.33) de $W'(H_e)$ et calculé les valeurs des constantes A et α dans cette équation, qu'ils ont expérimentalement confirmé avec une très bonne précision. Sur la fig. (III.14) la courbe en trait plein représente leurs résultats pour H_1 = 2 Gauss ; nos résultats manifestent un assez bon accord avec les leurs. Malheureusement, le rapport signal/bruit dans notre cas ne nous permet pas de mesurer $W'(H_e)$ pour les faibles H_e, lorsque la température dipolaire est élevée.

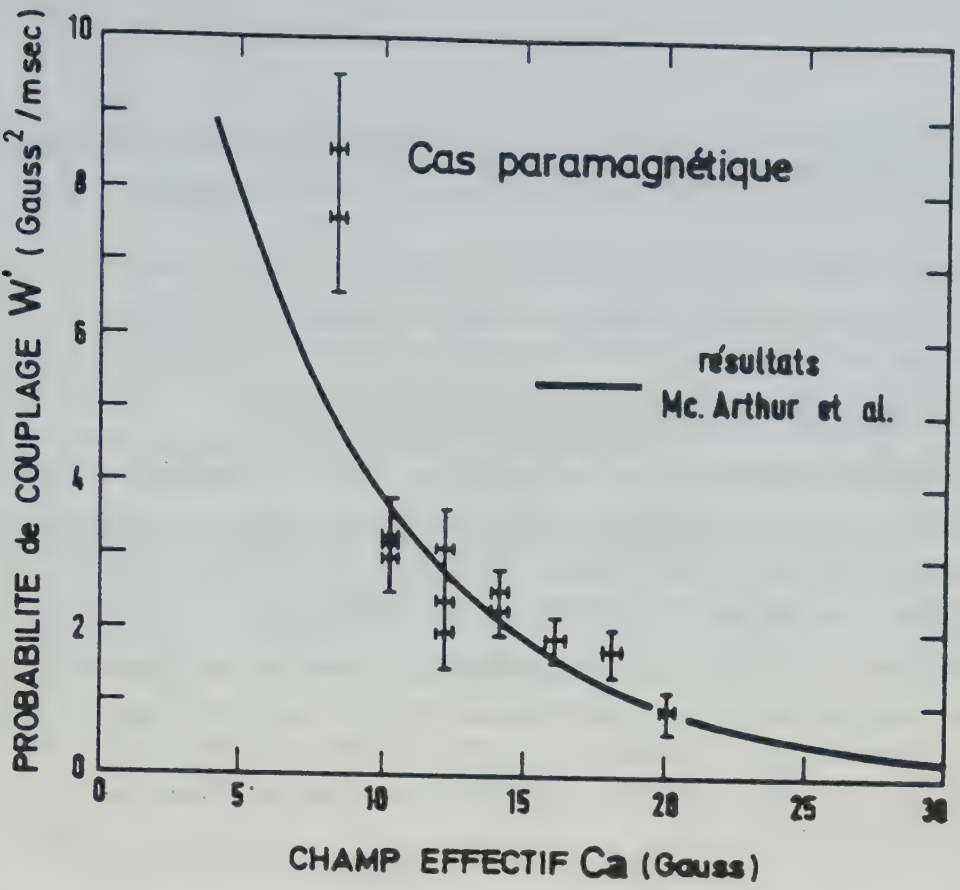


Figure III.14

Probabilité de couplage $W' = W_{He^2\ ^{43}Ca-\ ^{19}F}$ *en fonction du champ effectif* He *lorsque les spins de* ^{19}F *sont paramagnétiques. Ces résultats ont été établis avec* H_1 = 2 Gauss. *La courbe en trait plein représente les résultats de Mc Arthur et al(30).*

L'ensemble de ces résultats montre de façon spectaculaire la nature transversale de la phase ordonnée à T > 0, H_o // [111]. Le pic de la probabilité de couplage est très net sur la fig. (III.13). Lorsque la polarisation initiale p_i des spins de ^{19}F avant ADRF diminue, le maximum du pic se déplace vers les bas champs effectifs en même temps que le pic s'élargit. Ces résultats sont en très bon accord avec les prédictions du modèle simple que nous avons développé précédemment. Par exemple, le pic de la fig. (III.13) a été établi avec une polarisation de départ p ~ 80%. Comme le maximum se trouve à H_e = 28,5 ± 2 Gauss, il correspond d'après (III.81) à une polarisation des spins ordonnés de

$$p \simeq -\frac{\gamma_s H_e}{q} \sim 0{,}74$$

e) La probabilité totale de mélange Ca-F : On pourrait en principe calculer la forme exacte du pic de polarisation $^{43}Ca-^{19}F$ lorsque les spins de ^{19}F sont ordonnés. Il faudrait pour cela connaître le spectre des excitations élémentaires du système ainsi que les coefficients B(k) du couplage Ca-F.

Nous nous bornerons cependant ici à calculer la surface totale de ce pic, c'est à dire la probabilité globale de mélange Ca-F.

Nous considérons donc un système de spins 7/2 initialement dépolarisés, mis en contact thermique avec un thermostat froid.

1. - Mise à l'équilibre d'un système de spins S = 7/2

La perturbation qui couple les spins de ^{43}Ca au thermostat induit des transitions entre les différents niveaux m (m = -7/2, ...,7/2) du spectre Zeeman des spins dans le champ effectif H_e. En fait, la perturbation que nous considérons (III.29), ne peut induire que des transitions $\Delta m = \pm 1$, avec une probabilité U indépendante du sens de la transition. L'évolution des populations p_m des différents niveaux est régie par l'équation

$$(III.83) \qquad \frac{dp_m}{dt} = -U\Big\{ [S(S+1) - m(m+1)](p_m - r\,p_{m-1}) + [S(S+1) - m(m-1)](r\,p_m - p_{m+1}) \Big\}$$

Où $r = e^{-\omega_s/k_T}$ est le facteur de Boltzman imposé par le thermostat. Cette équation conduit à une mise à l'équilibre non exponentielle. Cependant l'écart à cette loi n'est sensible que pour les polarisations

$$P = \frac{\sum_m m\,p_m}{\sum_m p_m}$$

supérieures à 50%. Comme dans les expériences décrites précédemment nous avons, pour mesurer le temps de couplage $^{43}Ca\,^{19}F$, utilisé des signaux avec $p \lesssim 30\%$, nous n'allons considérer l'équation (III.83) que près de l'origine du temps. Si nous supposons qu'initialement les spins sont complètement dépolarisés, c'est à dire si

$$(III.84) \qquad p_m = 1/8 \qquad \forall m$$

on aura

$$(III.85) \qquad \frac{d}{dt} p_m = \frac{U}{8}(1-r) \times 2m$$

et la polarisation variera selon

$$(III.86) \qquad \frac{d}{dt} \sum_{m=-S}^{S} m\,p_m = \frac{U}{4}(1-r)\,\frac{S(S+1)(2S+1)}{3} = \frac{21}{2} U(1-r)$$

Ceci donne la vitesse de polarisation à l'origine. On en déduit la probabilité de couplage

$$W = \frac{1}{S} \times \frac{21}{2} U (1 - r) \qquad (III-87)$$

où U est la probabilité de transition par unité de temps induite par la perturbation (III.79) au sein du système ordonné, c'est à dire la probabilité de création d'une excitation élémentaire.

2. - Probabilité de création d'une excitation élémentaire

La perturbation qui couple les deux systèmes s'écrit (III.79)

$$\mathcal{H}_p = -\mathcal{H}_s \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_k B(k)\left[C_1(k) - C_2(k)\right]\left[\alpha^+(k) + \alpha(k)\right]$$

Si l'on ne retient de $\mathcal{H}_s$ que la partie qui induit effectivement des transitions entre les niveaux Zeeman des spins de ^{43}Ca, on a :

$$\mathcal{H}_p = \sin\theta \frac{(S_+ + S_-)}{2} \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_k B(k)\left[C_1(k) - C_2(k)\right]\left[\alpha^+(k) + \alpha(k)\right] = (S_+ + S_-) \times V \qquad (III.88)$$

C'est le terme $(S_+ + S_-)$ de cette perturbation qui donne lieu au facteur $\frac{1}{S}\frac{21}{2}(1-r)$ de W (voir éq. (III.87)).

Il ne nous reste plus qu'à calculer U qui est donc la probabilité induite par le reste V de la perturbation $\mathcal{H}_p$. Pour chaque mode k on peut calculer la probabilité par unité de temps U_k de créer une excitation élémentaire,

$$U_k = 2\pi \frac{\sin^2\theta}{16N} \left|B(k)\right|^2 \left[C_1(k) - C_2(k)\right]^2 \left|\langle (m+1)_k \left|\alpha^+(k)\right| m_k \rangle\right|^2 \times \delta(\omega_s - \omega(k)) \qquad (III.89)$$

où $|n_k\rangle$ est un état normalisé contenant n_k excitations de mode k. Le facteur $\delta(\omega_s - \omega(k))$ exprime la conservation de l'énergie ; pour chaque transition des spins S il doit y avoir une excitation élémentaire de créée au sein des spins de ^{19}F ordonnés.

On montre facilement que

$$\left|\langle (m+1)_k \left|\alpha^+(k)\right| m_k \rangle\right|^2 = m_k + 1 \qquad (III.90)$$

A l'équilibre thermique à la température inverse β, le nombre d'excitations élémentaires de mode k est donné par la distribution de Bose-Einsten

$$\langle m_k \rangle_T = P \frac{1}{e^{\beta\omega(k)} - 1} \qquad (III.91)$$

où le facteur p apparait car dans la méthode de la RPA que nous utilisons ici, les ondes de spins sont renormalisés par la polarisation.

On a alors

$$\langle n_k \rangle_T + 1 = \frac{P}{1 - e^{-\beta\omega(k)}} = \frac{P}{(1-r)} \qquad (III.92)$$

car on impose la condition

$$\omega_s = \omega(k) \qquad (III.93)$$

En utilisant (III.92) et (III.75) il vient

$$U_k = 2\pi \frac{\sin^2\theta}{16\,N} |B(k)|^2 \frac{P}{(1-r)} \delta(\omega_s - \omega(\vec{k})) \qquad (III.94)$$

La probabilité globale W de couplage ^{43}Ca ^{19}F due au mode k est alors, d'après (III.87)

$$W_k = \frac{1}{S} \frac{21}{16} \pi \sin^2\theta \frac{|B(k)|^2}{N} P \delta(\omega_s - \omega(\vec{k})) \qquad (III.95)$$

Mais

$$\sin^2\theta = H_i^2 / H_e^2 \simeq H_i^2 / \Delta H^2$$

On peut maintenant sommer la contribution de tous les modes, c'est à dire calculer la surface du pic de polarisation

$$\mathcal{S} = \int W \Delta H^2 d(\Delta H) = \frac{21\pi}{16 \cdot S} \frac{H_i^2}{\gamma_s} P \frac{1}{N} \sum_k |B(k)|^2 \qquad (III.96)$$

D'autre part

$$\frac{1}{N} \sum_k |B(k)|^2 = \frac{1}{N} \sum_k \sum_{ij} B_i B_j e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$$

$$= \sum_{ij} B_i B_j \left(\frac{1}{N} \sum_k e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right) = \sum_{ij} B_i B_j \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \qquad (III.97)$$

$$= \sum_i B_i^2$$

Les valeurs des constantes de couplage B_i dans CaF_2 ont été tabulées[31]. On calcule

$$\sum_i B_i^2 = 26{,}46 \left(\frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{a^3} \right)^2 \qquad (III.98)$$

et donc

$$\mathcal{T} = \frac{1}{S}\,\frac{21\pi}{16}\,\frac{H_1^2}{\gamma_S}\,p \times \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_I}\right)^2 \times \left(\frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3}\right)^2 \times 4$$

Comme

$$\frac{\gamma_I^2 \hbar}{2a^3} = 2{,}64\ \text{kHz}$$

$$\gamma_S = 2\pi \times 0{,}2865 \times 10^3\ \text{rad/sec}$$

$$\frac{\gamma_S}{\gamma_I} = \frac{,2865}{4{,}0055}$$

(III.99) $$\mathcal{T} = 90{,}3 \times 10^3\, H_1^2\, p$$

Dans notre cas $H_1 \sim 3{,}5 \pm 1$ Gauss

$p \sim .74 \pm .10$

et donc

(III.100) $$\mathcal{T}_{theor} \simeq (819 \pm 260) \times 10^3\ \text{Gauss}^2\,\text{sec}^{-1}$$

à comparer avec

(III.101) $$\mathcal{T}_{exp} \simeq (180 \pm 30) \times 10^3\ \text{Gauss}^2\,\text{sec}^{-1}$$

Pour expliquer ce désaccord d'un facteur 4 entre la théorie et l'expérience on peut invoquer deux raisons qui ne mettent pas en cause le modèle élaboré précédemment.

La première est expérimentale : l'amplitude du champ de r.f. est mesurée aux bornes d'un circuit accordé comportant en plus de la bobine excitatrice une longueur considérable de cable coaxial. Il n'est pas exclu que, dû aux pertes dans ce cable pour les forts niveaux utilisés, le H_1 dans la bobine soit plus faible qu'on ne le pense. Il suffirait d'un facteur 2 pour expliquer le désaccord théorie-expérience.

La deuxième raison est plus physique. Nous avons supposé plus haut que les excitations élémentaires au sein du système ordonné sont à l'équilibre thermique et constituent un thermostat par rapport aux spins de ^{43}Ca. Cependant, si ces excitations sont faiblement couplées entre elles, il n'est

pas exclu que lors de la mise en contact avec les spins de ^{43}Ca elles ne puissent se thermaliser rapidement ; il se créerait ainsi un "goulet d'étranglement" au sein des excitations élémentaires, ce qui conduirait à un processus de polarisation des ^{43}Ca moins efficace, et donc à un pic de polarisation d'aire plus faible que prévue.

Il serait intéressant de faire des nouvelles mesures avec des amplitudes du champ de r.f. plus faibles pour tester ces deux possibilités.

f. - *La nature hélicoïdale de la structure*

L'apparition du pic de polarisation des spins de ^{43}Ca pour des forts champs effectifs constitue une preuve indiscutable de la nature transversale de la structure ordonnée. Mais, s'agit-il d'une structure à domaines ou bien d'une hélice ? L'étude simultanée de la position de ce pic de polarisation et de la forme du signal de RMN des spins ordonnés eux mêmes nous permettra de trancher la question.

La fig. (III.15) présente un exemple du type de signal de ^{19}F que l'on obtient après ADRF. Il est difficile, sinon impossible, de calculer théoriquement la forme exacte de ce signal à partir des premiers principes. La seule chose qu'il est simple de connaître du moins de façon approchée, est l'écart entre les deux pics du signal.

Il existe une première méthode de calcul, basée sur l'approximation du champ de Weiss, qui peut être appliquée aux deux types de structure qui nous intéressent (ferro à domaines et hélicoïdale). On écrit d'abord les équations de mouvement pour les différentes composantes des spins

$$\frac{d}{dt}\vec{p}_i = \vec{\omega}^i \wedge \vec{p}_i \qquad (III.102)$$

où $\vec{\omega}_i$ est la fréquence de Weiss vue par le spin i. On suppose ensuite des petites déviations des $\vec{p}_i$ par rapport à leurs valeurs d'équilibre dans le champ de Weiss et on linéarise (III.102). La résolution du système d'équations linéaires résultant donne les deux fréquences de résonance $\pm\Omega$ du système, que l'on identifie aux fréquences des deux pics du signal observé. Nous ne détaillerons pas ici le calcul. Le résultat pour une structure ferromagnétique à domaines est :

$$\Omega_F = \pm\sqrt{3}\, qp \qquad (III.103)$$

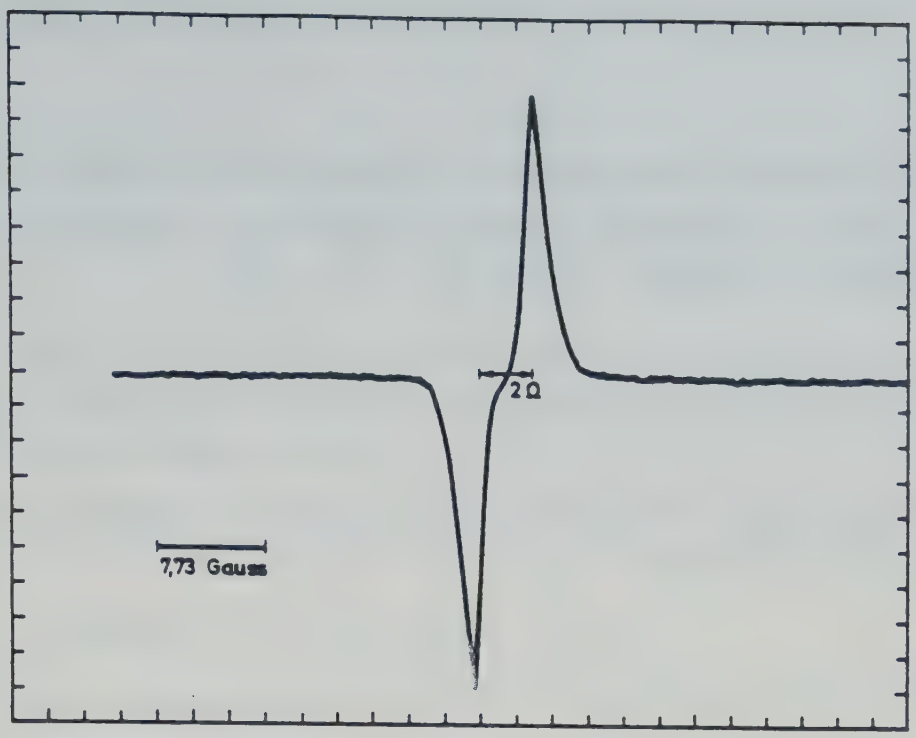


Figure III.15

Signal d'absorption des spins de ^{19}F après A.D.R.F. avec T > 0 et H_o // [111]. L'écart 2Ω entre les deux pics est une mesure du champ de Weiss à une constante de proportionalité près, qui dépend du type de structure considéré.

où q est le coefficient de Weiss

$$q = \frac{1}{2} A(k_o)$$

Pour une structure hélicoïdale les fréquences de résonance sont :

(III.104) $$\Omega_H = \pm \sqrt{\frac{3}{2}}\, qP$$

On peut retrouver ces résultats par une deuxième méthode que nous allons ici appliquer à la seule phase hélimagnétique. Elle utilise les résultats que nous avons déduits précédemment pour les excitations élémentaires d'une phase transversale.

Le signal de RMN de la fig. (III.15) est la réponse du système de spins de ^{19}F à l'application d'un champ de radiofréquence uniforme sur l'échantillon (dans le plan perpendiculaire au champ extérieur, c'est à dire dans le plan Oxy). La perturbation ainsi introduite s'écrit

(III 105) $$V = \omega_1 \sum_i \left(I_x^i \cos \Delta t + I_y^i \sin \Delta t \right)$$

où ω_1 est l'amplitude du champ excitateur en unités de pulsation, et Δ sa fréquence dans le référentiel tournant. Comme dans la section (III.C.b) nous introduisons le changement d'axes (III.44)

$$x \to z$$
$$z \to -x$$

pour tenir compte du fait qu'il s'agit d'une structure transverse. La perturbation (III.105) devient :

$$V = \omega_1 \sum_i \left(I_z^i \cos \Delta t + I_y^i \sin \Delta t \right) \qquad (III.106)$$

Encore une fois, pour tenir compte de la nature hélimagnétique de la structure nous introduisons pour chaque spin des axes Z,Y définis par la transformation (III.46). La perturbation (III.106) devient :

$$V = \omega_1 \sum_i \left\{ \left(c_i I_z^i + s_i I_Y^i \right) \cos \Delta t + \left(c_i I_y^i - s_i I_z^i \right) \sin \Delta t \right\} \qquad (III.107)$$

avec

$$c_i = \cos \theta_i$$
$$s_i = \sin \theta_i$$

et

$$\theta_i = \vec{k}_0 \cdot \vec{r}_i$$

où $\vec{k}_0$ est le vecteur d'onde de l'hélice.

En regroupant les termes en I_Z et I_Y, il vient

$$V = \omega_1 \sum_i \left\{ I_z^i \cos(\Delta t + \theta_i) + I_y^i \sin(\Delta t + \theta_i) \right\} \qquad (III.108)$$

De cette perturbation seul le terme de I_Y^i sera capable d'induire des transitions au sein du système ordonné. En introduisant les opérateurs I_+^i et I_-^i il vient

$$V = -\frac{\omega_1}{4} \sum_i \left(I_+^i - I_-^i \right) \left(e^{i(\Delta t + \theta_i)} - e^{-i(\Delta t + \theta_i)} \right) \qquad (III.109)$$

En effectuant la sommation sur i la perturbation devient

$$V = -\frac{\omega_1}{4}\left\{\left[I_+(\vec{k}_0) - I_-(\vec{k}_0)\right]e^{i\Delta t} - \left[I_+(-\vec{k}_0) - I_-(-\vec{k}_0)\right]e^{-i\Delta t}\right\} \tag{III-110}$$

C'est à dire que cette perturbation uniforme peut exciter les modes $\pm k_o$ des excitations élémentaires et seulement ceux-là. Leurs fréquences sont, d'après (III.60)

$$\Omega_H^2(\pm k_0) = \frac{p^2}{4}\left[A(k_0)+2A(\pm k_0)\right]\left[A(k_0) - \frac{1}{2}\left\{A(k_0 \pm k_0) + A(\pm k_0 - k_0)\right\}\right]$$

$$= \frac{p^2}{4}\left[A(k_0)+2A(\pm k_0)\right]\left[A(k_0) - \frac{1}{2}\left\{A(2k_0) + A(0)\right\}\right] \tag{III.111}$$

Comme

$$A(k_0) = A(-k_0)$$

car chaque site d'un réseau de Bravais est un centre de symétrie, et

$$A(0) = 0$$

pour un échantillon sphérique et enfin

$$A(k_0) = A(2k_0)$$

si

$$k_0 \ll \pi/a$$

les fréquences de résonance pour l'hélice sont

$$\Omega_H = \pm p\sqrt{\frac{3}{2}}\ \frac{A(k_0)}{2}$$

$$= \pm\sqrt{\frac{3}{2}}\ qp \tag{III.112}$$

identique au résultat (III.104).

Forts de ces résultats (III.104) et (III.103) nous pourrions essayer de déterminer directement sur le signal de RMN des spins de ^{19}F la nature hélimagnétique ou à domaines de la structure ordonnée. Cependant nous ne connaissons pas la polarisation p dans l'état ordonné si ce n'est qu'avec une précision trop faible par rapport au facteur

$$\frac{\Omega_F}{\Omega_H} = \sqrt{2}$$

qui distingue les deux types d'arrangement. En effet notre seule estimation de p est de dire qu'elle se situe entre les polarisations avant désaimantation p_i et après réaimantation p_f. Or, dans le cas précis de H_o // [111] et T > 0, (et sans que l'on comprenne vraiment pourquoi) les pertes de polarisation sont très importantes. La polarisation passe de $p_i \sim 80\%$ à $p_f \sim 40\%$ même si l'on ne laisse pas le temps à la relaxation dipolaire de jouer (à 300 m°K et 27 k Gauss $T_{1D} \sim 30$ mn dans l'état ordonné). Il y a là un problème intéressant d'irréversibilité, probablement lié à la possibilité pour le système de choisir entre différentes structures très proches en énergie, mais que nous n'avons pas abordé dans ce travail.

Cependant, grâce aux expériences de polarisation du ^{43}Ca par effet solide dans le référentiel tournant on peut s'affranchir de la connaissance de la polarisation p dans l'état ordonné. En effet, la position du maximum de probabilité de couplage Ca - F, W' (III.81) :

$$-(\gamma_s H_e)_o = qp$$

contient elle aussi, le même facteur qp que les fréquences de résonance (III.103) et (III.104). Ainsi si l'on compare la position $(\gamma_s H_e)_o$ du maximum de W'avec l'écart $|2\Omega|$ des deux pics du signal de RMN des spins de ^{19}F, enregistré *au même moment*, on aura

$$\frac{2|\Omega_F|}{(\gamma H_e)_o} = 2\sqrt{3} = 3,46 \qquad (III.113)$$

pour la structure ferromagnétique à domaines, et

$$\frac{2|\Omega_H|}{(\gamma_s H_e)_o} = 2\sqrt{\frac{3}{2}} = 2,45 \qquad (III.114)$$

pour la structure hélicoïdale.

Expérimentalement on trouve

$$\left.\frac{2|\Omega|}{(\gamma_s H_e)_o}\right|_{exp} = \frac{(4,15 \pm ,40) \times \gamma_I}{(28,5 \pm 2) \times \gamma_s} = 2,04 \pm ,24$$

Ce résultat milite en faveur de l'hypothèse d'une structure hélimagnétique.

D) CONCLUSION

Nous avons dans ce chapitre abordé l'étude de l'ordre magnétique nucléaire dans CaF_2 avec H_o // [111] et T > 0.

Nous avons d'abord montré que le modèle de champ moyen prévoit un état fondamental dégénéré. Cependant, un modèle qui tient compte des fluctuations du système favorise, du moins un champ nul, une structure du type transversal.

Nous avons développé une méthode expérimentale, qui permet d'étudier *les excitations élémentaires* d'un ensemble de spins *nucléaires* ordonnés. Il faut noter, que cette méthode est la seule possible actuellement : en effet, une étude par diffusion inélastique des neutrons est pour l'instant impossible car l'énergie des excitations ($\sim \mu°K$) est bien en-dessous de la résolution en énergie que l'on peut espérer avec des neutrons lents.

Cette méthode nous a permis de mettre directement en évidence le caractère transversal tournant de la structure ordonnée.

Une analyse détaillée des résultats permet de supposer que cette structure est du type hélimagnétique, sans toutefois déterminer le pas de l'hélice.

LES METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE IV

LES METHODES EXPERIMENTALES

A) INTRODUCTION

Nous avons décrit dans les chapitres précédents des expériences permettant d'étudier différentes structures ordonnées d'un système de spins nucléaires (^{19}F dans CaF_2). Bien que chacune ait ses particularités nous dégageons ici les éléments communs essentiels.

Toute étude commence par la polarisation dynamique des spins de ^{19}F. Ceci nécessite l'introduction dans l'échantillon d'un faible nombre d'impuretés paramagnétiques. Il faut ensuite placer l'échantillon dans un fort champ magnétique H_o, et l'irradier avec un champ de micro-ondes (fréquence ω) toute en le gardant à une basse température T_L. Dans notre cas

$$H_o \sim 27\,k\,Gauss$$

$$\omega \sim 130.GH_z$$

$$T_L \sim 0,7°K$$

Ensuite il faut désaimanter le système de spins par ADRF. Pour cela on applique à l'échantillon un champ de radio-fréquence* dont on balaie

*Ceci impose comme condition que l'échantillon soit un diélectrique (si l'on veut un monocristal).

la fréquence jusqu'à la faire coincider avec la fréquence de Larmor ω_o des spins.

Une fois le système ordonné préparé on mesure ses propriétés uniquement par RMN[**]. Ceci nécessite, pour chaque espèce de spin différente, un système de détection et amplification approprié à des fréquences radio.

Enfin la brièveté des temps de vie des états ordonnés laisse très peu de temps pour réaliser les différentes mesures ; c'est pourquoi les différents balayages, commutations et irradiations r.f., sont automatisés et dirigés par un miniordinateur HP-25.

En définitive ces expériences nécessitent l'utilisation de plusieurs techniques ; cryogénie en dessous de 1°K, micro-ondes, radio-fréquences et mini-informatique.

Un dernier point général important est la faiblesse du "temps utile" dans le cycle expérimental ; en effet si la phase de polarisation dynamique prend autour de 5 heures, les mesures sur l'état ordonné doivent se faire en une dizaine de minutes avant que celui-ci ne disparaisse. Les études systématiques prennent alors énormément de temps, et il faut se limiter à aborder seulement un petit nombre de propriétés du système.

B) LES ECHANTILLONS

Il s'agit de deux monocristaux de CaF_2 dopés au $Tm^{2+(32)}$. Ils sont taillés sous forme de sphères de 1,3 mm de diamètre.

a) Echantillon n°1 :

Pour les expériences sur l'antiferromagnétisme en champ non nul (Chap.II) nous avons utilisé un échantillon avec une concentration relative Tm/F, $C \sim 1{,}7 \times 10^{-5}$, fabriqué au laboratoire par M^me^ Raynaud.

b) Echantillon n°2 :

Les expériences sur la phase transversale tournante (Chap.III) ont été réalisées sur un échantillon avec, $C \sim 1{,}6 \times 10^{-5}$, fourni par Sabisky et Anderson de R.C.A.laboratories.

---

[*] Nous avons déjà signalé que les spins de ^{19}F sont "aveugles" au neutrons.

C) L'ENSEMBLE CRYOGENIQUE

L'échantillon est collé (avec de la colle Araldite) avec un axe [110] vertical, sur un support en cuivre (qui peut tourner sur l'axe vertical), immergé dans un bain d'^{3}He pompé à 0,3°K. Le montage cryogénique complet a été décrit en détail dans un travail antérieur[9].

D) LE SYSTEME DE RMN

Un électro-aimant fournit le champ extérieur (horizontal) pouvant aller jusqu'à 27 k Gauss.

a. - *Les spins de* ^{19}F

Une seule et même bobine (90 nH) permet la désaimantation adiabatique et l'observation des spins de ^{19}F.

1) Pour la *désaimantation* (ADRF) on utilise un générateur 7100B ADRET programmble I.E.E.E.

Il s'agit d'appliquer un fort champ de radio-fréquence H_1, de fréquence ω telle que :

$$\frac{|\omega - \omega_I|}{\gamma_I} \sim 30 \text{ Gauss}$$

et de balayer ensuite lentement (1 Gauss/sec) sa fréquence ω jusqu'à la fréquence de Larmor $\omega_I = \gamma_I H_o \sim 107$ MHz. Dans les expériences sur l'antiferromagnétisme (Chapt. II)

$$H_1 \sim 30 \text{ m Gauss}$$

et dans celles sur la phase transversale

$$H_1 \sim 100 \text{ m Gauss}$$

sont nécessaires pour assurer l'équilibre thermique dans le référentiel tournant.
Ces H_1 sont mesurés d'après la saturation du signal de RMN lors d'un balayage linéaire du champ avec $dH/dt \sim 320$ G/sec[20].

2) L'observation se fait en mode absorption au moyen d'un Q-mètre, à 107 MHz. Le champ de radio-fréquence, fourni par un oscillateur à quartz est de

$$H_1 \sim 5 \times 10^{-4} \text{ Gauss.}$$

Le champ extérieur est balayé linéairement à

$$dH/dt \sim 320 \text{ G/sec}$$

et le signal est accumulé dans un analyseur multicanaux (en général on fait dix passages successifs sur la raie de résonance).

b. - *Les spins de* ^{43}Ca

Les spins de ^{43}Ca sont en très petit nombre dans l'échantillon ($\sim 3.7 \times 10^{16}$) et posent de sérieux problèmes de rapport signal/bruit. Pour augmenter ce dernier on utilise une méthode en deux pas :

- avant chaque mesure on polarise ces spins par contact thermique dans le référentiel tournant avec le réservoir dipolaire froid des spins de ^{19}F.

- Ensuite on fait une détection saturante pour récupérer dans le signal toute l'aimantation créée dans la première étape.

Une seule et même bobine (1,4 µH) est utilisée dans les deux pas de la méthode.

1) *La polarisation* par contact thermique avec le réservoir dipolaire froid se fait en irradiant les spins de ^{43}Ca à une quinzaine de gauss de leur fréquence de résonance :

$$\Delta H = \frac{|\omega - \omega_s|}{\gamma_s} \sim 15 \text{ Gauss}$$

$$\omega_s/2\pi \cong 7{,}6 \text{ MHz}$$

avec un champ H_1 tournant suffisamment grand pour que le temps de couplage (30,31):

$$\tau \propto \frac{H_1^2}{H_1^2 + \Delta H^2} \exp(-\alpha H_e)$$

ne soit pas trop long*. On ne peut cependant introduire des H_1 trop forts sous peine de provoquer des chauffages parasites dans l'échantillon. Deux conditions contradictoires sont imposées dans le choix du champ effectif H_e : il faut qu'il soit, d'une part suffisamment faible, pour que le temps de mise à l'équilibre soit court et d'autre part suffisamment élevé, pour

---

*Ce temps de couplage dépend en fait de l'orientation du champ extérieur et, de façon cruciale, de l'état des spins de ^{19}F. Nous supposons dans ce paragraphe un état paramagnétique pour ces derniers.

que la polarisation d'équilibre atteinte (à la température du réservoir dipolaire $\lesssim 1\ \mu°K$) soit la plus grande possible.

Avec

$$H_1 \simeq 1 \text{ Gauss}$$

et

$$H_e \simeq 15$$

on atteint des polarisations de l'ordre de 80% au bout de une seconde, lorsque H_o // [100]. Ce champ de radio-fréquence est fourni par le même générateur synthétiseur 7100B ADRET utilisé pour les spins de ^{19}F.

2.-La détection : Il faut récupérer dans le signal toute l'aimantation créée précédemment. Comme on ne peut faire un trop grand nombre de passages car on dispose de peu de temps, il faut avoir une forte saturation ε par passage et donc un champ de radio-fréquence H_1 assez élevé. Le rapport signal/bruit varie avec le nombre de passages n selon :

$$S/B = \frac{1 - e^{-m\varepsilon}}{\sqrt{m\varepsilon}}$$

Pour l'optimiser, nous faisons dans notre cas

$$n = 10$$

$$H_1 = 70 \text{ m Gauss}$$

$$\varepsilon \simeq .09$$

La fig. (IV.1) montre le schéma du système de détection, qui est basé sur l'utilisation d'un "T-hybride". Une variation du facteur de qualité Q de la bobine lors du passage sur la résonance se traduit par un déséquilibre entre les deux voies 1,2 du T et donc un signal sur la voie 3 que l'on amplifie ensuite convenablement.

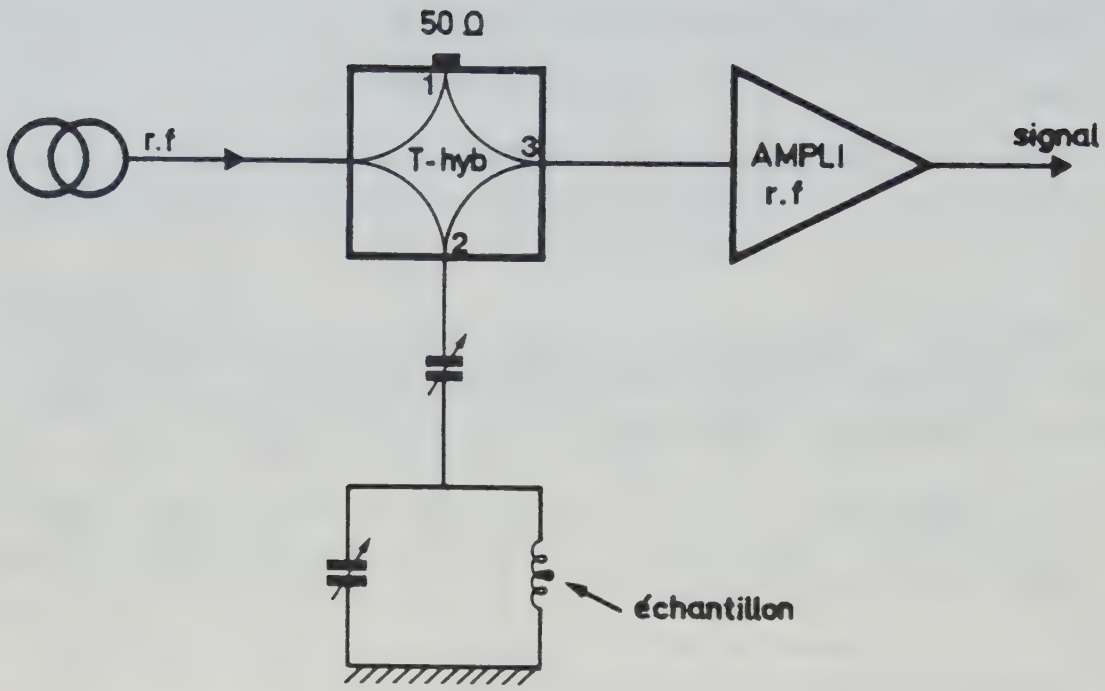


Figure IV.1

Système de détection du signal de résonance des spins de ^{43}Ca.

C O N C L U S I O N

Dès ses débuts l'étude de l'ordre magnétique dipolaire nucléaire, entreprise il y a environ quinze ans dans le groupe de Résonance magnétique de l'Orme des Merisiers, fut marquée par la volonté de rechercher des situations expérimentales simples susceptibles d'être comparées directement aux différents modèles théoriques ; c'est pourquoi le premier matériau considéré fut le CaF_2, qui du point de vue magnétique est un réseau cubique simple de dipôles en interaction. Bien que des études sur d'autres systèmes (LiF, LiH, $CaOH_2$) furent plus tard entreprises, le CaF_2 n'a jamais cessé d'être l'objet de recherches intensives. Dans ce système, cinq structures ordonnées différentes peuvent être créées au sein de l'ensemble de dipôles magnétiques ; elles peuvent être classées en trois catégories :

1) antiferromagnétiques longitudinales
2) ferromagnétiques longitudinales
3) helimagnétiques transversales

Les deux premières catégories ont été étudiées longuement et en détail avant notre travail, qui comporte cependant, dans le deuxième chapitre, une étude du comportement d'un antiferromagnétique longitudinal en présence d'un champ magnétique extérieur. Le résultat essentiel en est que, lorsque l'on augmente le champ effectif extérieur le système transite de l'état ordonné antiferromagnétique vers l'état paramagnétique en passant par une structure "mixte" où coexistent des régions para et antiferromagnétiques dans des proportions bien déterminées. Nous avons établi le diagramme de phases "champ-polarisation (ou entropie)" d'un tel système. Un modèle théorique basé sur l'approximation de la "trace restreinte" en rend compte de façon très satisfaisante.

Cependant, la contribution essentielle de cette thèse est la mise en évidence du troisième type de structure ordonnée (Chap. III). Le caractère *transverse* de l'arrangement des dipôles magnétiques a été mis en évidence par une méthode de double résonance qui constitue en fait la première observation directe des *ondes de spin* au sein d'un système de spins *nucléaires*. Nous avons développé un modèle simple pour calculer le spectre des excitations élémentaires du système et expliquer, du moins qualitativement, les résultats obtenus.

Cette structure transversale présente une propriété spectaculaire, qui n'a pas d'analogue dans le cas du magnétisme électronique : ayant été créée en présence d'un fort champ magnétique extérieur, elle tourne comme un tout autour de ce dernier, à la fréquence de Larmor des spins ordonnés (qui se trouve dans le domaine des radiofréquences).

Notre travail termine donc d'explorer les catégories essentielles de l'ordre magnétique dans CaF_2. En ce sens, il marque la fin d'une étape dans l'étude de l'O.M.D.N.

Quel est donc l'avenir de ce sujet de recherche ?

On peut maintenant aborder des situations plus riches et complexes dans d'autres substances et/ou éclaircir certains points importants dont l'étude a été ajournée jusqu'ici au bénéfice de résultats plus spectaculaires.

Le premier d'entre ces derniers est celui de la *relaxation de l'énergie dipolaire vers le réseau*. En effet, une des difficultés majeures auxquelles les études sur l'ordre magnétique nucléaires se sont heurtées jusqu'à présent, est la brièveté du temps de vie des structures ordonnées, ce qui laisse très peu de temps à l'expérimentateur pour mesurer les quantités d'intérêt physique. Ce faible temps de relaxation spin-réseau n'est pas encore compris. En particulier, le mécanisme habituel de relaxation par des impuretés paramagnétiques peut difficilement expliquer la faible dépendance en température du temps de relaxation. Il semble donc essentiel de comprendre le ou les mécanismes qui gouvernent cette relaxation et de trouver peut être ainsi le moyen de la ralentir. Ceci permettrait d'effectuer des mesures beaucoup plus propres et complètes, notamment sur les phénomènes critiques près de la transition qui jusqu'à aujourd'hui n'ont pu être étudiés.

Un autre point que l'on peut envisager est celui de *l'influence des impuretés paramagnétiques sur les phénomènes d'OMDN*. Pour réduire l'entropie d'un système nucléaire par polarisation dynamique il faut introduire un certain nombre d'impuretés paramagnétiques dans l'échantillon (Centres F dans LiH, Tm^{2+} dans CaF_2). Cependant, une fois les structures ordonnées nucléaires obtenues, ces impuretés les perturbent (du moins localement) à travers le fort champ qu'elles produisent autour d'elles. Dans le cas, par exemple, d'une structure ferromagnétique à domaines on sait que ce sont les impuretés qui déterminent les dimensions de ces derniers[1]. Si jusqu'ici cette perturbation de l'ordre dipolaire par les impuretés, a été considérée comme une faiblesse de la méthode, on peut la considérer comme un problème en soi. Pour réaliser une étude propre de ces perturbations il faut être capable de faire varier à volonté le nombre d'impuretés. Une voie qui commence à être explorée est celle d'utiliser comme centres polarisants, des impuretés excitées optiquement[34]. Dans leur état fondamental singulet elles ne perturbent pas leur environnement. Dans un état triplet excité optiquement, elles peuvent être utilisées pour polariser les noyaux. Ensuite en réduisant plus ou moins l'intensité de la lumière excitatrice il est possible de faire varier le nombre des impuretés paramagnétiques de façon contrôlée.

Une troisième possibilité d'avenir est *l'étude de phases transversales tournantes et du ferrimagnétisme nucléaire*. Comme mentionné plus haut, des phases ordonnées où l'aimantation des sous-réseaux est perpendiculaire au champ magnétique extérieur, et tourne autour de celui-ci, peuvent exister en magnétisme nucléaire. Dans le cas de CaF_2 ces structures sont (au moins dans une approximation du premier ordre) dégénérées avec des structures longitudinales, ce qui complique le problème aussi bien théoriquement qu'expérimentalement. Il serait donc intéressant d'étudier des situations simples, dans lesquelles l'état fondamental devrait être purement transversal ; c'est le cas pour $KMgF_3$. L'intérêt particulier des structures ordonnées transversales est que, par l'étude du couplage des spins ordonnés avec des spins "témoins", de faible moment magnétique, il est possible d'accéder directement aux excitations élémentaires du système ordonné. Cette possibilité n'existe pas aussi directement pour les structures longitudinales.

D'autre part, dans $KMgF_3$ les spins de ^{19}F forment trois réseaux cubiques imbriqués. En présence d'un champ magnétique il peut exister jusqu'à trois types de sites sur lesquels les champs de Weiss sont différents. On peut alors

créer des structures du type *ferrimagnétique*, non étudiées à ce jour.

Enfin, une dernière étude que l'on peut envisager est celle des effets du désordre topologique sur l'OMDN. Toutes les structures ordonées d'un ensemble de dipôles magnétiques comportent un certain degré de "frustration" : aucune structure ordonnée ne permet de miniser (ou de maximiser à température négative) l'énergie dipolaire d'un spin avec tous ses voisins. Ceci tient à la double nature, longue portée et anisotrope de l'interaction dipolaire ; sa symétrie ne peut être satisfaite par l'arrangement topologique des spins. On sait que la dilution (désordre topologique) affecte profondément les structures frustrées en faisant apparaître, notamment, les phases verres de spin dans le cas électronique. Il serait intéressant d'étudier (théoriquement et expérimentalement) l'effet du désordre sur un ensemble de spins nucléaires, la première question étant celle de l'existence éventuelle d'un verre de spin dipolaire. Ajoutons que, à la différence du cas électronique la possibilité de modifier la frustration en changeant l'orientation du champ magnétique, pourrait apporter des renseignements sur le rôle joué par la frustration dans ce type de problème.

L'APPROXIMATION DE LA "TRACE RESTREINTE"

ANNEXE I

L'APPROXIMATION DE LA "TRACE RESTREINTE"

Les structures ordonnées ont été prédites en utilisant le modèle du champ local de Weiss. Les propriétés de ces structures ont ensuite été étudiées en utilisant un modèle hybride, basée sur l'approximation du champ de Weiss et complétée dans la phase paramagnétique par un développement de haute température de la théorie de la température de spin. Ce procédé, qui est incohérent du point de vue thermodynamique, constitue cependant un bon point de départ dans l'étude de l'OMDN, Son principal défaut réside dans le fait que la phase ordonnée et la phase paramagnétique y sont traitées de façon indépendante, et que l'ordre spin-spin local est partiellement pris en considération seulement dans cette dernière.

L'approximation de la trace-restreinte[14] est une méthode simple dont les avantages par rapport au modèle hybride sont nombreux : elle est cohérente thermodynamiquement ; elle tient compte, du moins partiellement, de l'ordre spin-spin local (corrélations à courte portée) dans les deux phases ; elle couvre, avec un formalisme unique, aussi bien la région ordonnée que la région paramagnétique.

La méthode de la trace restreinte fournit un développement des fonctions thermodynamiques, dont le premier terme correspond exactement à la théorie du champ moyen. Les termes suivants constituent les corrections à cette théorie et sont dûs aux corrélations à courte portée entre les spins.

Nous donnons ici le principe de la méthode, qui peut être appliquée aussi bien à un antiferromagnétique qu'à un ferromagnétique. Par simplicité nous présentons ici le cas d'un ferromagnétique.

Nous nous intéressons aux propriétés thermodynamiques d'un système de N spins en interaction dipolaire tronquée. Les paramètres importants sont la température inverse β, et le champ effectif $-\Delta/\gamma_I$ auquel sont soumis les spins.

Il nous faut donc calculer la fonction de partition du système :

$$\mathcal{Z} = Tr\{\exp(-\beta\mathcal{H})\} \qquad (AI1)$$

où l'hamiltonien $\mathcal{H}$ s'écrit :

$$\mathcal{H} = \Delta I_z + \mathcal{H}'_D \qquad (AI2)$$

L'espace de Hilbert H du système peut être décomposé en une somme de sous espaces H_p. H_p est le sous espace engendré par tous les vecteurs propres de $I_z = \Sigma_i I_z^i$ correspondant à une valeur propre bien déterminée de I_z :

$$\langle I_z \rangle = N p I \qquad (AI3)$$

La fonction de partition peut alors s'écrire comme une somme de *traces "restreintes"* aux différents sous espaces H_p

$$\mathcal{Z} = Tr\{e^{-\beta\mathcal{H}}\} = \sum_p Tr_{H_p}\{e^{-\beta\mathcal{H}}\} \qquad (AIH)$$

L'hypothèse de base de la méthode consiste à supposer que ces traces restreintes présentent un maximum très aigu pour une valeur particulière de la polarisation, p_0, qui est précisément celle de l'état ordonné. Nous appellerons dans ce qui suit

$$T = Tr'\{e^{-\beta\mathcal{H}}\} = Tr_{H_{p_0}}\{e^{-\beta\mathcal{H}}\} \qquad (AI5)$$

la trace restreinte qui est maximum. La somme (A.4) est composée de (N+1) termes, et en conséquence :

$$T < Z < (N+1)\,T \qquad (A.I.6)$$

ou

$$\ln Z \cong \ln T + O(\ln N) \qquad (A.I.7)$$

Comme $\ln Z$ est proportionnel au nombre de particules, on aura dans la limite thermodynamique, c'est à dire lorsque $N \to \infty$:

$$\ln Z \simeq \ln \mathrm{Tr}\{e^{-\beta \mathcal{H}}\} \qquad (A.I.8)$$

On calcule alors cette trace en fonction de la polarisation p_o que l'on détermine en imposant qu'elle maximise la trace restreinte :

$$\frac{\partial}{\partial p_o} \ln Z = 0 \qquad (A.I.9)$$

On détermine l'énergie et l'entropie du système de la façon suivante. On écrit

$$\ln Z = \ln \mathrm{Tr}\,\mathbb{1} + \ln\left[\mathrm{Tr}\{\exp(-\beta \mathcal{H})\} / \mathrm{Tr}\,\mathbb{1}\right] \qquad (A.I.10)$$

où $\mathbb{1}$ est l'opérateur unité. Tr $\mathbb{1}$ est égal au nombre d'états correspondant à la valeur propre p_o. Le premier terme du second membre de (A.10) est alors, à un facteur k_B près l'entropie dans l'approximation dans le champ de Weiss :

$$\begin{aligned} \ln \mathrm{Tr}\,\mathbb{1} &= S_w(p_o) \\ &= N\left\{\ln 2 - \tfrac{1}{2}\left[(1+p_o)\ln(1+p_o) + (1-p_o)\ln(1-p_o)\right]\right\} \end{aligned} \qquad (A.I.11)$$

D'autre part :

$$\begin{aligned} \mathrm{Tr}\{\exp(-\beta \mathcal{H})\} &= \mathrm{Tr}\{\exp(-\beta \Delta I_3) \times \exp(-\beta \mathcal{H}'_D)\} \\ &= \exp\left[-\tfrac{1}{2}\beta N \Delta p_o\right] \mathrm{Tr}\{\exp(-\beta \mathcal{H}'_D)\} \end{aligned} \qquad (A.I.12)$$

et l'équation (A.8) devient

$$\ln Z = S_w(p_o) - \tfrac{1}{2}\beta N \Delta p_o + \ln\left[\frac{\mathrm{Tr}\{\exp(-\beta \mathcal{H}'_D)\}}{\mathrm{Tr}\,\mathbb{1}}\right] \qquad (A.I.13)$$

On peut ensuite déduire les expressions pour l'énergie E et l'entropie S en utilisant les relations thermodynamiques suivantes :

$$\ln Z = -\beta F = S - \beta E \qquad (A.I.14)$$

où F est l'énergie libre,

$$E = -\frac{d}{d\beta} \ln Z \qquad (A.I.15)$$

et

$$\frac{dS}{d\beta} = \beta \frac{dE}{d\beta} \qquad (A.I.16)$$

$\ln Z$ dépend explicitement et implicitement (à travers p_o) de β. Alors :

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial p_o} \frac{dp_o}{d\beta} - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \qquad (A.I.17)$$

et d'après (A.9)

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{2} N \Delta p_o + \frac{Tr\{\mathcal{H}'_D \exp(-\beta \mathcal{H}'_D)\}}{Tr\{\exp(-\beta \mathcal{H}'_D)\}} \qquad (A.I.18)$$

Le premier terme du troisième membre de cette égalité est l'énergie Zeeman, et le deuxième terme est l'énergie dipolaire E_D.

On peut écrire l'entropie sous la forme

$$S = S_w(p_o) + s(\beta, p_o) \qquad (A.I.19)$$

avec

$$\frac{\partial s}{\partial \beta} = \beta \frac{\partial E}{\partial \beta} \qquad (A.I.20)$$

et d'après (A.13)

$$s(0, p_o) = 0 \qquad (A.I.21)$$

Toute la difficulté de la théorie réside dans le calcul du dernier terme de l'équation (A.13). On utilise un développement en puissances de β de ce terme

$$\ln\left[\frac{Tr\{\exp(-\beta \mathcal{H}'_D)\}}{Tr\, 1}\right] = -\beta \frac{Tr\, \mathcal{H}'_D}{Tr\, 1} +$$

$$+ \frac{1}{2}\beta^2 \left\{ \frac{Tr(\mathcal{H}'^2_D)}{Tr\, 1} - \left(\frac{Tr\, \mathcal{H}'_D}{Tr\, 1}\right)^2 \right\} + \ldots \qquad (A.I.22)$$

L'énergie dipolaire E_D et l'entropie S seront de la forme

$$E_D = \sum_0^\infty \beta^m K_m(p_0) \qquad (A.I.23)$$

$$S = S_w + \sum_1^\infty \frac{m}{m+1} \beta^{m+1} K_m(p_0) \qquad (A.I.24)$$

où les coefficients $K_n(p)$ peuvent être calculés en fonction des paramètres A_{ij} de l'interaction dipolaire, pour chaque arrangement considéré. En particulier

$$K_0 = E_w$$

Par exemple, pour la structure IV ferromagnétique longitudinale à domaines en champ nul ($\Delta = 0$) on obtient :

$$E_D = \frac{1}{4} q p^2 - \beta \frac{D_L'^2}{4}\left(1 - \frac{2}{3}p^2\right) = E_w - \beta \frac{D_L'^2}{4}\left(1 - \frac{2}{3}p^2\right)$$

$$S = S_w - \beta^2 \frac{D_L'^2}{8}(1-p^2)\left(1-\frac{2}{3}p^2\right)$$

lorsqu'on développe le logarithme de la fonction de partition au deuxième ordre en β.

Ainsi, lorsque le développement est limité au premier ordre en β on retrouve exactement les prédictions du champ de Weiss. Les termes d'ordre supérieur représentent les corrections dues à l'ordre local. On appelle ce modèle "trace restreinte" du 1er et 2ème ordre lorsqu'on inclut dans le développement de (A.13) les termes en β^2 et β^3.

En général l'énergie libre du système sera, d'après (A.23) et (A.24) :

$$-\beta F = S - \beta E = (S_w - \beta E_w) - \sum_{m=1}^\infty \frac{\beta^{m+1}}{m+1} K_m(p) \qquad (A\text{-}I\text{-}25)$$

$$= -\beta F_w - \sum_{m=1}^\infty \frac{\beta^{m+1}}{m+1} K_m(p)$$

La figure (II.2) (page 38) compare les prédictions de l'approximation de la trace restreinte au premier ordre avec les résultats expérimentaux dans le cas d'un antiferromagnétique. Dans la région ordonnée l'accord est satisfaisant. Il l'est beaucoup moins dans la région paramagnétique ; cependant, si l'on pousse ce modèle jusqu'au deuxième ordre en β, on trouve dans cette région des résultats semblables au développement au $3^{ème}$ ordre de la théorie de la température de spin, et donc assez proches des résultats expérimentaux.

Disons pour conclure que le modèle de la trace restreinte est l'approximation la plus simple que l'on puisse faire pour corriger les défauts importants du modèle de Weiss. Là où ce dernier prévoyait une polarisation critique de transition nulle, la "trace restreinte" donne une valeur physiquement raisonable ; par exemple, pour l'arrangement antiferromagnétique III (H_o // [100] et $T < 0$) du chapt. I, le tableau A.1 compare les deux modèles

Tableau A.1

Modèle	Temp. critique T_c en $\mu°K$	Energie critique E_c en $\gamma^2\hbar^2a^3$	Polarisation critique p_c%
Weiss	-0,614	0	0
Weiss + HT $3^{ème}$ ordre	-0,614	.792	44
TR 1^{er} ordre	-0,517	0,615	38
TR $2^{ème}$ ordre	-0,511	0,725	43

THERMOMETRIE DE SPIN

ANNEXE II

THERMOMETRIE DE SPIN

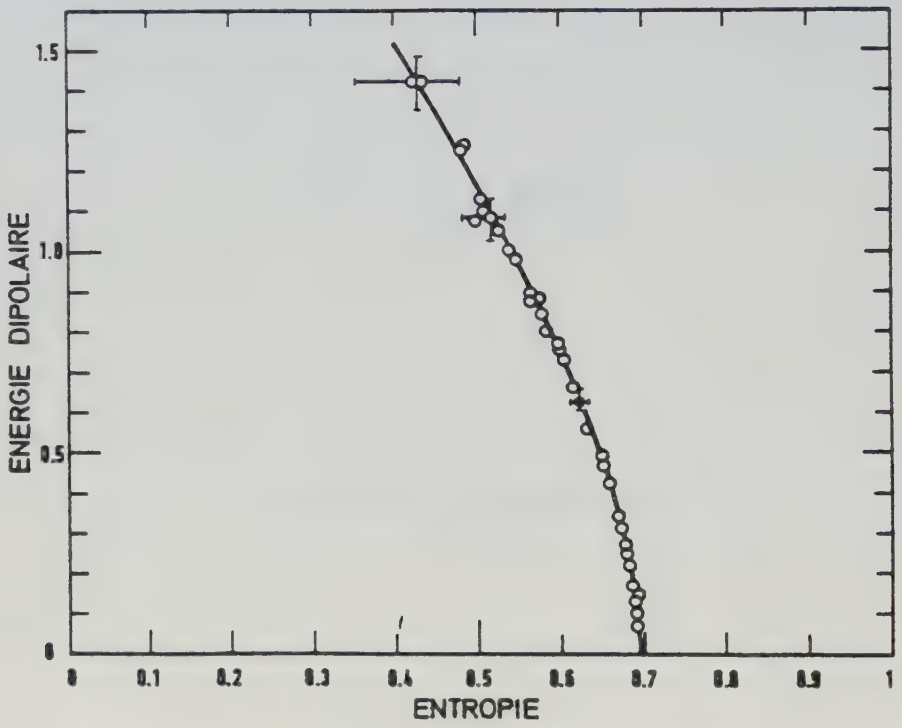
Comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre le paramètre directement accessible par RMN est l'entropie du système de spins de ^{19}F. Elle est déduite de la polarisation des spins qui est elle mesurée de façon absolue à partir du second moment du signal Zeeman.

Il est possible de remonter à la température dipolaire du système par divers moyens. Cependant, ils sont tous ou bien imprécis ou bien indirects, et c'est pourquoi nous ne mettons pas sur le même pied la température et l'entropie.

Toutes les données expérimentales de cette annexe se réfèrent au cas $T < 0$, $H_o \,//\, [100]$.

a) On peut d'abord établir la température par un procédé "thermodynamique". A partir du signal de résonance des spins de ^{19}F eux mêmes (après ADRF) on déduit directement l'énergie dipolaire en fonction de l'entropie (celle-ci est prise comme étant la moyenne des entropies avant désaimantation et après réaimantation).

La fig. (A.II.1) montre les résultats dans le cas de la structure antiférromagnétique ($T < 0$, H_o // [100])



Annexe II.1

Energie dipolaire E_D *(en* $\gamma^2\hbar/2a^3$*) en fonction de l'entropie* s *(en* k_B*) pour l'antiferromagnétique nucléaire* [$T < 0$, H_o // [100]].

De là on peut déduire la température "thermodynamique"

(A-II.1) $$T_{ther} = \partial E / \partial S$$

avec cependant une précision assez faible. On construit ensuite la courbe de variation de l'énergie dipolaire en fonction de la température inverse $\beta_{ther} = 1/T_{ther}$ (fig. A.II.2);

b) La deuxième méthode[18] consiste à mesurer la température des spins de $^{19}F(I)$ à l'aide des spins de $^{43}Ca(S)$. Après avoir désaimanté les spins abondants I, au moyen d'une ADRF, on applique un champ de rf à une distance Δ de la résonance des spins rares S. L'hamiltonien dans le référentiel tournant est :

(A-II-2) $$\mathcal{H} = \mathcal{H}'_D + \Delta S_z + \omega_1 S_x$$

La perturbation $\omega_1 S_x$ induit un contact thermique entre ΔS_z et $\mathcal{H}'_D$. Ainsi, les spins de ^{43}Ca acquièrent dans le champ effectif Δ une polarisation p_S reliée à la température dipolaire inverse β_S des spins de ^{19}F par la

fonction de Brillouin :

(A-II-3) $$P_S = B_{7/2}(\beta_S \Delta)$$

Comme on choisit à volonté Δ, la mesure de P_S donne la valeur de β_S.

En enregistrant en même temps le signal de résonance des spins de ^{19}F, on peut suivre la variation de l'énergie dipolaire en fonction de cette température inverse β_S. Les résultats sont présentés sur la fig. (A.II.2).

c) La troisième et dernière méthode utilise le seul signal d'absorption $\langle I_y \rangle(\Delta)$ des spins de ^{19}F après ADRF*. Elle est basée sur la relation suivante[33] :

(A-II-4) $$\mathcal{C}(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle I_y \rangle(\Delta) \coth\left[\frac{\beta}{2}(\Delta - \Delta_0)\right] = -\pi \omega_1 \langle I_x^2 + I_y^2 \rangle_0$$

Cette intégrale est appelée la "transformée coth". Δ_0 est la fréquence pour laquelle le signal d'absorption s'annule. En fait, cette relation peut donner une mesure de la température si on connaît par ailleurs la valeur du second membre. Dans (A.II.4), $\langle I_x^2 \rangle_0$ est de la forme

(A-II-5) $$\langle I_x^2 \rangle_0 = \sum_i \langle I_x^{i\,2} \rangle_0 + \sum_{i \neq j} \langle I_x^i I_x^j \rangle_0$$

Supposons qu'il n'y ait pas de corrélations transverses entre les spins (ce qui a priori est une bonne approximation pour des spins peu abondants, mais pas pour les spins de ^{19}F). Alors

(A-II-6) $$\langle I_x^i I_x^j \rangle_0 = \langle I_x^i \rangle_0 \langle I_x^j \rangle_0 = 0$$

et

(A-II-7) $$\langle I_x^2 + I_y^2 \rangle_0 = \sum_i \left[I(I+1) - \langle I_z^{i2} \rangle_0 \right]$$

Pour des spins 1/2 on aura $\langle I_z^{i2} \rangle_0 = \frac{1}{4}$ et

(A-II-8) $$\mathcal{C}(\beta) = -N_I \pi \omega_1 / 2$$

On peut, en effectuant cette transformée cotangente du signal de ^{19}F après ADRF, en extraire un paramètre β_{coth}, qui sera en fait une mesure des corrélations transversales des spins. Si celles-ci sont faibles β_{coth} devrait donner une bonne estimation de la température dipolaire. Après une ADRF on laisse relaxer le système tout en enregistrant à intervalles

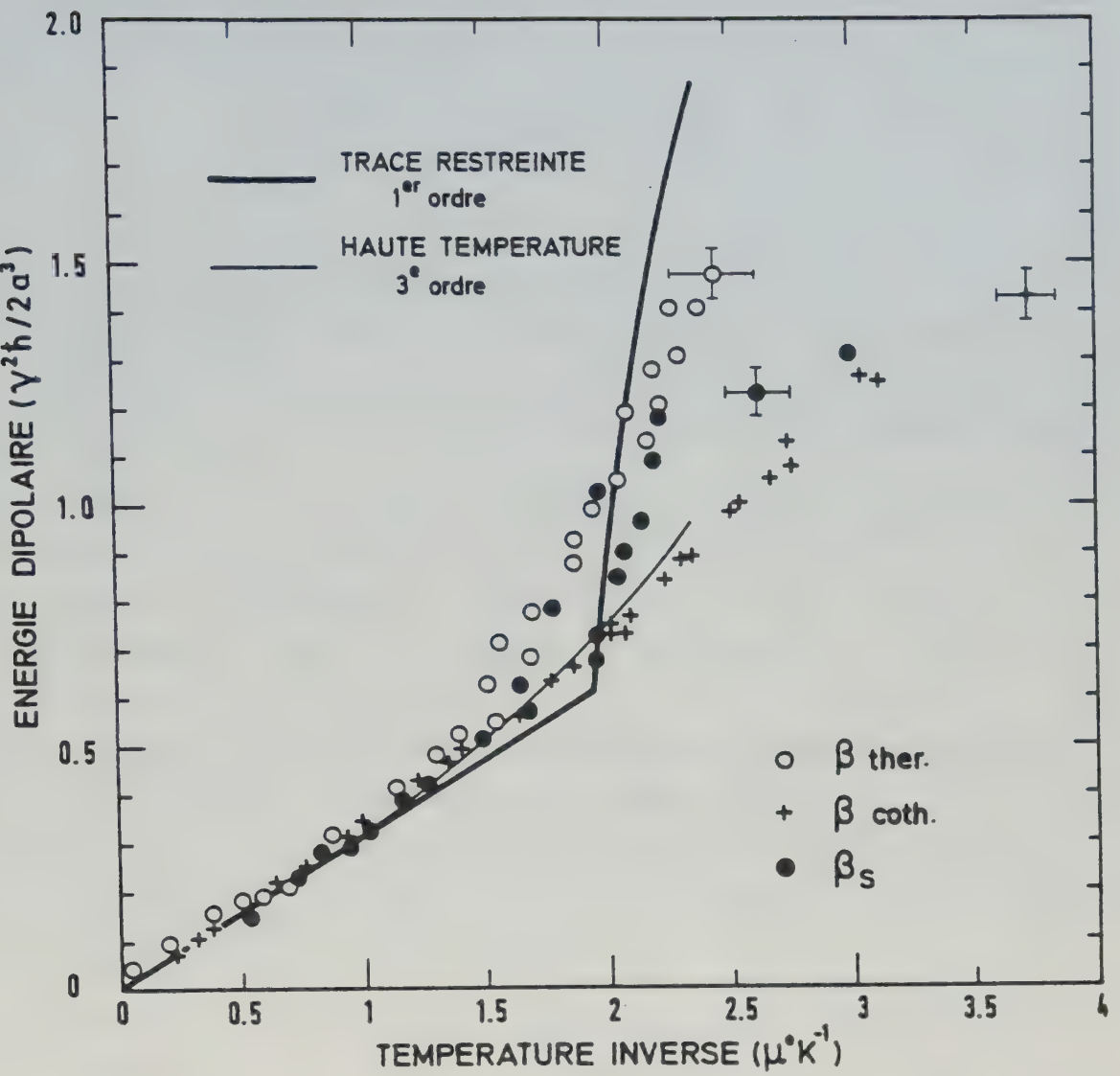
---

* Nous avons appliqué également cette méthode aux spins de ^{43}Ca. Elle fournit des résultats très proches de ceux que l'on obtient par la méthode précédente.

réguliers le signal d'absorption des spins de ^{19}F ; on en déduit la variation de l'énergie dipolaire en fonction du paramètre β_{coth} (fig. A.II.2).

Sur la fig. (A.II.2) on présente également les prédictions de l'approximation de la trace restreinte du 1er ordre.

La première remarque est que dans la région paramagnétique les trois estimations de la température des spins sont en assez bon accord. On en conclut que dans cette région les corrélations transversales entre spins sont négligeables, bien qu'il s'agisse d'une espèce abondante. Par contre dans la région ordonnée les trois méthodes donnent des résultats différents. En ce qui concerne le cas de β_{coth} on peut conclure que les corrélations transversales sont importantes dans l'état ordonné ce qui semble en accord avec des estimations théoriques basées sur le modèle de la RPA. C'est la méthode "thermodynamique" qui donne les résultats les plus satisfaisants physiquement (bien que les incertitudes expérimentales soient grandes). Par contre, la méthode utilisant les spins de ^{43}Ca donne au-dessus d'une énergie dipolaire de ^{19}F de l'ordre de $1,2\left(\frac{\gamma^2\hbar}{2a^3}\right)$, des résultats peu satisfaisants. Toutefois c'est cette méthode qui indique le mieux un comportement critique. C'est elle également qui suit de plus près les prévisions du modèle de la trace restreinte.



Annexe II.2

Energie dipolaire E_D *(en* $\gamma^2\hbar/2a^3$*) en fonction des différentes températures inverses* β *(en* μ^oK^{-1}*) mesurées :*

- *cercles blancs : Température "thermodynamique"* β ther
- *cercles noirs : Température mesuré à l'aide de noyaux sondes* β_S
- *croix : Température* β coth *à partir du signal de résonance des spins de* ^{19}F.

REFERENCES

(1) Goldman, M (1977), *Phys. Repts, 32C, 1*

(2) Osheroff, D.D., Cross, M.C., and Fisher, D.S. (1980), *Phys. Rev. Lett. 44, 792*

(3) Abragam, A. "The principles of nuclear magnetism", *Clarendon Press, Oxford (1961)*

(4) Goldman, M., Chapellier, M., Vu Hoang Chau and Abragam, A. (1974), *Phys. Rev. B.10, 226*

(5) Roinel, Y., Bouffard, V., Bacchella, G.L., Pinot, M., Meriel, P., Roubeau, P., Avenel, O., Goldman, M. and Abragam, A. (1978), *Phys. Rev. Lett., 41, 1572*

(6) Goldman, M., "Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids" (*Oxford University Press, Oxford, 1970*)

(7) Abragam, A. and Goldman, M. (1978) *Repts. Prog. Phys. 41, 395*

(8) Lounasmaa, O.V. (1974) "Experimental Principles and Methods Below 1K", *(Academic Press : London and New-York)*

(9) Urbina, C. (1977) *Thèse 3ème cycle (Paris-Sud, Orsay, N°2343)*

(10) Ehnholm, G.J., Ekström, J.P., Jacquinot, J.F., Loponen, M.T., Lounasmaa, O.V. and Soini, J.K. (1979) *Phys. Rev. Lett. 42, 1702*

(11) Villain, J., (1959), *J. Phys. Chem. Solids, 11, 303*

(12) Cohen, M.H. and Keffer, F. (1955), *Phys. Rev. 99, 1128*

(13) Vu Hoang Chau, (1970), *Thèse d'Etat (Paris-Sud, Orsay, N°708)*

(14) Goldman, M. and Sarma, G., (1975), *J. Physique, 36, 1353*

(15) Abragam, A., Bacchella, G.L., Glättli, H., Meriel, P., Piesvaux, J and Pinot, M., (1972), *C.R. Acad. Sci. (Paris), 274, 423*

(16) Abragam, A., Chapellier, M., Jacquinot, J.F., and Goldman, M., (1973), *J. Magn. Res. 10, 322*

(17) Goldman, M., (1975), *J. Magn. Res., 17, 393*

(18) Jacquinot, J.F., Wenckebach, W. TH., Goldman, M. and Abragam, A., (1974) *Phys. Rev. Lett. 32, 1096*

(19) Chapellier, M., Goldman, M, Vu Hoang Chau, and Abragam, A. (1969), *C.R. Acad. Sci, (Paris) 268, 1530*

(20) Goldman, M., Chapellier, M and Vu Hoang Chau (1968) *Phys. Rev. 168, 301*

(21) Chapellier, M., Goldman, M., Vu Hoang Chau, and Abragam, A. (1970), *J. Appl. Phys. 41, 849*

(22) Jacquinot, J.F., Chapellier, M and Goldman, M. (1974), *Phys. Rev. Lett. 48A, 303*

(23) Goldman, M and Jacquinot, J.F. (1976), *Phys. Rev. Lett. 36, 330*

(24) Goldman, M and Jacquinot, J.F. (1976), *J. Physique, 37, 617*

(25) Leibler, S (1981), *Thèse 3ème cycle (Paris-Sud, Orsay)*

(26) Herpin, A. "Théorie du Magnétisme" (1968), *Presses Universitaires de France*

(27) Marks, J. et al, (1981), *à paraître*

(28) Abragam, A. and Goldman, M. (1981), "Nuclear Magnetism, Order and Disorder", *à paraître*

(29) Hartmann, S.R. and Hahn, E.L., (1962), *Phys. Rev. 128, 2042*

(30) Mc. Arthur, D.A., Hahn, E.L. and Walstedt, R.E., (1969), *Phys. Rev. 188, 609*

(31) Demco, D.E., Tegenfeldt, J. and Waugh, J.S. (1974), *Phys. Rev. 11, 4133*

(32) Sabisky, E.S. and Anderson, C.H (1970), *Phys. Rev. 1, 2028*
Kiss, Z.J., and Yocom, P.N. (1964), *J. Chem. Phys. 41, 2, 1511*

(33) Goldman, M., Roinel, Y. and Bouffard, V, (1981-82), *à paraître dans J. Magn. Res.*

(34) Demling, M. Brunner, H., Dinse, K.P., Hausser, K.H. and Colpa, J.P. (Août 1980) *Ampère International, Conference on Magnetic Résonance, Delft, The Netherlands.*